

Untersuchungen über Prinzipien der genetischen Stoffbildung III

von V. Kohlschütter.

Zur Chemie und Morphologie des Aluminiumhydroxyds.

Erster Teil,

unter Mitarbeit von W. Beutler, Lenelore Sprenger und Max Berlin ¹⁾.

(6. XI. 30.)

I. Einleitung.

Das Aluminiumhydroxyd liefert einen Fall genetischer Stoffbildung, für welchen zweierlei bezeichnend ist: Erstens fällt auf, dass eine dem Materialbestande nach einfache anorganische Substanz unter gleichen äusseren Bedingungen mit ausgeprägten Verschiedenheiten des chemischen Verhaltens und — Hand in Hand damit — der morphologischen Beschaffenheit erhalten werden kann, wobei aber eine beschränkte Anzahl spezifischer Formtypen hervortritt, die sich ihrerseits noch wieder sehr weitgehend von den in der Natur vorkommenden Arten unterscheiden. Zweitens zeigt sich, dass diese Produkte auf dem Wege einer Entwicklung zustande kommen, indem spontane Umwandlungsvorgänge sich mehr oder minder schnell an die Bildungsreaktion anschliessen oder bereits mit ihr verflechten und beide sich gegenseitig beeinflussen. Sie sind daher nicht in erster Linie, wie so viele andere Bildungsformen, ein Ausdruck des im Augenblick der Erzeugung gegebenen Komplexes physikalischer und chemischer Umstände, sondern überwiegend das Ergebnis der eigenen Wandlungsfähigkeit einer einmal gebildeten Stoffart.

Die verschiedenen Körper weisen teils bei extremen Eigenschaften die gleiche Zusammensetzung auf, teils gleitet ihr Wassergehalt zwischen einfachen stöchiometrischen Stufen, ohne dass die Eigenschaften sich ausgesprochen ändern. Den Bereich der Verbindungsbildung nach konstanten Proportionen scheinen Gehalte von 3, 2, 1 Mol H_2O /Mol Al_2O_3 , die sich auch in den krystallisierten Mineralien vorfinden, zu begrenzen. Andererseits finden sich unter den charakteristischen Formtypen solche, die sich durch analytische Daten nicht eindeutig festlegen lassen, jedoch auch nicht kurzerhand als Gemenge oder „unreine“ Produkte abzutun sind, sondern sozusagen „organisierte“ Gebilde darstellen, insofern ein geregelter Zusammenschluss verschiedenartiger Bestandteile ihre Eigentümlichkeit ausmacht.

¹⁾ Dissertationen Bern 1927, 1928, 1929.

Es hat dem Chemiker von jeher nahe gelegen, für diese Verhältnisse die Natur des Hydroxyds $\text{Al}(\text{OH})_3$, wie sie aus den Eigenschaften des Al-Atoms und seiner Stellung im periodischen System ableitbar ist, verantwortlich zu machen. Mit der Formel verbinden sich begründete Vorstellungen über Konstitution und Reaktionsmöglichkeiten, und tatsächlich entsprechen ja viele elementare Erfahrungen dem, was sich von einem solchen Verbindungstypus erwarten lässt. Man hat daher wohl ein Recht, die Gesamtheit der in Frage stehenden Formen auf diese Grundsubstanz zu beziehen und sie als „Aluminiumhydroxyde“ zu beschreiben, wie es hier geschehen soll.

In anderer Hinsicht freilich mag man für sie besser die gewissermassen unverbindliche Bezeichnung als „Tonerdehydrate“ gebrauchen, ähnlich etwa, wie man dort von „Kohlehydraten“ spricht, wo über chemische Zusammenhänge nicht mehr ausgesagt werden soll, als eben das, was im Namen hinsichtlich der Elementarzusammensetzung liegt. Das Charakteristische der Chemie des Aluminiumhydroxyds, die seit einiger Zeit fast zu einem eigenen Gebiet geworden ist, liegt darin, dass sich die in sie fallenden Substanzen unter sehr verschiedenen Gesichtspunkten erforschen lassen: Valenz- und komplexchemische Formulierungsversuche, die mit ionogener Aufteilung oder An- und Einlagerung von Wassermolekeln operieren, sind für sie an ihrer Stelle ebenso angebracht, wie thermodynamische und kinetische Feststellungen, bei denen sie einfach als Systeme Oxyd/Wasser behandelt werden. Die krystallochemischen Verhältnisse gewisser Produkte deuten die Möglichkeit ganz verschiedenartiger Unterbringung von Wasser im Gitter an; der Gel-Natur anderer entspricht, dass man in ihnen vor allem kolloide Zerteilungen im wässrigen Medium zu sehen und demgemäss neben der chemischen Wasserbindung Kapillarwirkungen in Betracht zu ziehen hat.

So kann es tatsächlich angezeigt erscheinen, sich nicht durch die Benennung auf eine bestimmte Konstitutionsauffassung festzulegen. Denn hält man die Ergebnisse zahlreicher Untersuchungen nebeneinander, die gerade dadurch viele wichtige Tatsachen geliefert haben, dass sie eine einzelne Seite im Verhalten theoretisch oder experimentell verfolgten, so wird deutlich, dass die Eigenart der Objekte, die uns real als Aluminiumhydroxyde entgegentreten, aus einem engen Ineinandergreifen von Beziehungen hervorgeht, die Gegenstand jener verschiedenen Forschungsrichtungen sind. Die angemessene Beschreibung ist daher nur durch gleichzeitige Berücksichtigung von Eigenschaften erreichbar, die meist getrennt betrachtet werden.

Aber der Versuch einer solchen synthetischen Behandlung führt schnell auf neue grundsätzliche Schwierigkeiten und Grenzen: Die

einfache Summierung der einzeln ermittelten Tatsachen kann kaum ein richtiges Bild des eigentlichen Charakters geben, weil die Teilerscheinungen sich gegenseitig bestimmen und tragen.

Man sieht sich vielmehr mit dieser Eigenheit vor einen Erscheinungstypus gestellt, der neuerdings als Problem der „Gestalt“ in einem prägnanten Sinne und unter erkenntnistheoretischen Gesichtspunkten auf den verschiedensten Gebieten Bedeutung gewonnen hat. Zu fragen, ob er nicht auch in Gegenständen, wie sie uns hier beschäftigen, gegeben ist, und damit eine Einstellung zu suchen, die womöglich das eigentlich Problematische des Einzelfalles erfasst, darf durch die Furcht vor dem Missverständnis, dass hiermit der Boden physikalisch-chemischer Methodik verlassen wird, nicht verhindert werden!

„Chemische Gestalten“. — Von Gestalteigenschaften wurde zuerst in der Psychologie gesprochen; „Gestalten“ nannte dort *von Ehrenfels* solche Gebilde, die als ganze spezifische Eigenschaften haben, — Einheiten, die mehr sind, als die Summe ihrer Teile. Der Begriff bezeichnet aber in dieser Definition ein sehr allgemeines Phänomen, und *W. Köhler*¹⁾ hat in einer bedeutungsvollen Studie gezeigt, dass schon im Bereich der reinen Physik zahlreiche Zustände und Vorgänge eine „Struktur“ besitzen und ihre charakteristischen Eigenschaften und Wirkungen nicht einfach additiv aus den Eigenschaften und Wirkungen artgleicher Teile zusammensetzbar sind; es gibt also „physische Gestalten“ in jenem Sinne. Aber für diese physischen Gebilde mit Gestaltmerkmalen gelten allgemeine Gesetzmäßigkeiten und Prinzipien, ja es lässt sich für sie vielfach ein klarer mathematischer Problemausdruck geben, dessen Gültigkeit für eine Erscheinung ihrerseits oft schon wieder gestalthaftes Verhalten andeutet; Gestalten können also Objekte exakter Erforschung sein.

Köhler hat die Eigenschaften und Gesetze ruhender und bewegter physischer Gestalten u. a. an Gegenständen der Elektrostatik, in den Gebieten der elektromotorischen Kräfte zwischen Lösungen und der stationären elektrischen Ströme demonstriert und darauf hingewiesen, dass viele Probleme der physikalischen Chemie schon jetzt in einer Art behandelt werden, die ihren Gestaltcharakter deutlich erkennen lässt, sobald man einmal ihn zu sehen gelernt hat.

Es ist daher sicher, dass gesetzlich beherrschte Gestalten auch in der Chemie gefunden werden, und man kann sogar erwarten, dass der Begriff hier besonders einleuchtende Formen annehmen wird: mannigfache chemische Erscheinungen müssen ja als „spezifische Einheiten“ zu Gegenständen der naturwissenschaftlichen Betrachtung gemacht werden und bieten mehr als eine Summe von Teilen.

¹⁾ *W. Köhler*, Die physischen Gestalten in Ruhe und im stationären Zustand. 1924.

Die Herausarbeitung der charakteristischen Züge in ihnen muss infolgedessen einerseits der Gestaltlehre zugute kommen und die weitere Entwicklung des Begriffs fördern, andererseits wird hiervon auch wieder die Chemie selbst Nutzen ziehen, indem an Dingen, zwischen denen zunächst noch keine Brücken zu bestehen scheinen, Gemeinsames erblickt wird.

An anderer Stelle sollen Fälle erörtert werden, in denen die Anwendung des Gestaltbegriffs ohne jede Durchbrechung der sonstigen physikalisch-chemischen Begriffssysteme schon jetzt Vorteile bietet. Hier sei nur andeutend bemerkt, dass von ihm aus vieles, was an gewissen Reaktionen und Verbindungen, an Gleichgewichts- sowohl wie Ungleichgewichtsgruppierungen von Stoffen in homogenen und inhomogenen Systemen, an Bedingungskomplexen und besonderen körperlichen und dynamischen Gebilden charakteristisch gefunden wird, in überraschende Zusammenhänge tritt.

Der Versuch, sich die unmittelbaren Konsequenzen aus dem Gestaltprinzip nutzbar zu machen, ist speziell für die physikalisch-chemische Morphologie geboten. Denn gelingt er hier, so eröffnen sich auch Möglichkeiten, manche biologische Tatsachen wesensgemäss an die physikalisch-chemische Betrachtung anzuschliessen, für welche dies auf anderen Wegen wahrscheinlich überhaupt nicht zu erreichen ist.

Als eine besonders wichtige Einzelheit geht die Frage der Bildungsformen von Stoffen in einem Gestaltproblem auf. Denn als das Wesen zahlreicher analysierter Beispiele von solchen hat sich herausgestellt, dass Komplexe gegenseitig sich tragender und bestimmender Umstände und Vorgänge physikalischer und chemischer Art ihren Ausdruck in Gebilden von scharf ausgeprägter Individualität finden, deren Eigenschaften selbst noch wieder auf die Voraussetzungen ihrer Entstehung zurückwirken.

Diese physikalisch-chemische Komplexität der Produkte und ihrer Grundlagen bildet das eigentliche Problem der Bildungsformen. Damit entsteht das Bedürfnis einer auf die Verknüpfung von Teilbeziehungen gerichteten Betrachtung, und eine solche bringt die Gesamterscheinung notwendig unter die Kategorie „Gestalt“. Dann aber hören auch die Einzelfälle auf, nur als phänomenologische Besonderheiten und durch empirische Zusammenhänge zu interessieren: Sie werden Veranschaulichungen des allgemeinen Typus in der Spezialform physikalisch-chemischer Stoffbildung, und es gilt, letzteren auf diesem Gebiete „zu einem Gegenstand von scharf bestimmten Eigenschaften wohlbekannten Gesetzen und verständlich abgegrenzten Untergattungen zu machen“, wie es nach *Köhler* die Aufgabe einer Gestalttheorie schlechthin ist.

Lassen wir uns durch diese allgemeinen Gedankengänge wieder zurückleiten auf die hier zu behandelnde Gattung von Erscheinungen im Gebiete der Chemie der Aluminiumhydroxyde, so ist festzustellen, dass Gebilde von Gestaltcharakter in zweifacher Art vorliegen:

Gestaltet, d. h. aus gegenseitig sich tragenden und beeinflussenden Bestimmungsstücken aufgebaut, sind die Gruppierungen von Stoffarten, Zuständen und Vorgängen, aus denen die charakteristischen Formtypen hervorgehen; die Bedingungskomplexe besitzen einen „Strukturzusammenhang“. — Und gestaltet sind ebenso die feststofflichen Objekte selbst, die entweder als zustandshafte Erscheinungsformen oder als körperliche Gestalten im landläufigen Sinne des Wortes ein Abdruck und Ausdruck der ersteren sind. Beide stellen spezifische Einheiten dar, die als ganze zu betrachten sind; das chemische Interesse liegt in ihrer gegenseitigen Zuordnung.

Unsere Untersuchungen selbst bewegen sich ganz auf konkretem Boden und sind unbeeinflusst von den vielleicht als naturphilosophisch verdächtigen Erwägungen! Sie bezwecken, Aufschlüsse zu erhalten über Beziehungen zwischen chemischen und morphologischen Eigentümlichkeiten typischer Substanzen und ihren Entstehungsweisen. Dass die Betrachtung ihrer Ergebnisse hier und da zu jenen Gedanken zurückführt, ist nicht Willkür, sondern aus dem Sachverhalt kommende Nötigung, die sich ergibt, sobald man ihre Wesensart allgemeiner zu formulieren trachtet.

Für unsere Aufgabe erwies sich eine möglichst umfassende und selbständige Anschauung von Materialien und Vorgängen als unerlässlich. Die Versuche mussten daher teilweise weiter ausgreifen und scheinbar längst bekannte Dinge einbeziehen, um manche auf den ersten Blick nebensächliche Fragen zu klären, und doch wieder auf die allzu eingehende Verfolgung charakteristischer Abhängigkeiten verzichten, um das Problem ihrer spezifischen inneren Zusammenhänge nicht aus dem Auge zu verlieren.

Sie waren daher zunächst darauf gerichtet, festzustellen, was in den Entstehungsprozessen und Eigenschaften verschiedener Produkte, losgelöst von speziellen Darstellungsverfahren, wesentlich ist. — Weiter war der Wandlungsfähigkeit der Substanzen in ihren grundsätzlichen Zügen und unter der Wirkung spezieller Umstände nachzugehen, da man nur so die typischen Formen aus ihren Entwicklungsvorgängen verstehen und ausserdem beurteilen kann, auf was für Objekte sich sonstige Ermittlungen beziehen. — Schliesslich kam es darauf an, die tatsächlich erhaltenen Formtypen zu charakterisieren und brauchbare Kennzeichen für sie zu finden, was gemäss deren Beschaffenheit in recht verschiedene Gebiete führt.

II. Zum Stande der Chemie des Aluminiumhydroxyds.

Zur Einführung in die spezielle Behandlung rufen wir hier einiges aus der Chemie des Aluminiumhydroxyds in Erinnerung, was als Hintergrund für unsere Versuche gegenwärtig zu halten ist. Wir sehen dabei mehr auf die Bearbeitungs- und Betrachtungsweisen als auf einzelne Tatsachen, und zählen daher auch nicht sämtliche Untersuchungen auf, durch welche das Gebiet in den letzten Jahren sein eigenes Gesicht bekommen hat.

1. Ältere molekularchemische Gesichtspunkte. — Wie bereits in der Einleitung bemerkt wurde, war es vom chemischen Standpunkt aus natürlich, die Entstehung verschiedener Arten von Aluminiumhydroxyd aus den Reaktionsmöglichkeiten zu erklären, die eine Molekel $\text{Al}(\text{OH})_3$ voraussehen lässt, in welcher 3 OH-Gruppen an ein Metallatom gebunden sind. Die Formel stützt sich auf den Eintritt einer Fällung beim Zusammentreffen von Al^{\cdots} und OH und die Zusammensetzung der normalen Salze, denen $\text{Al}(\text{OH})_3$ als Base entspricht. Das amphotere Verhalten frischer Niederschläge weist auf die Möglichkeit der Wasserabspaltung durch innere Neutralisation hin, und das mineralische Vorkommen zweier krystallisierter Verbindungen $\text{Al}(\text{OH})_3$ und AlO_2H , Hydrargillit und Diaspor, scheint sie zu bestätigen. Auf der gleichen Grundlage lassen Analogien zu Verbindungen von der Art der Erdsäuren etc. Molekelvergrößerungen durch Kondensation erwarten.

Eine eigentliche molekularchemische Beweisführung aber erschwert nicht anders wie z. B. bei den hochpolymeren Naturstoffen, auf der einen Seite die Unlöslichkeit der Körper, auf der andern der Umstand, dass die präparative Darstellung nach gewöhnlichen Verfahren vielfach zu Produkten führt, die nicht auf einleuchtende Formeln zu bringen sind.

2. Kolloidchemische Auffassung. — Für die letztgenannte Erfahrung schienen die Kolloidchemie eine ausreichende Erklärung bieten zu können. *Van Bemmelen* hatte gefunden, dass, wie bei den Gelen anderer Hydroxyde, so auch bei dem gefällten Aluminiumhydroxyd die Isothermen der Wasserabgabe und -aufnahme keine Anhaltspunkte für das Auftreten bestimmter Verbindungen geben. Hieraus hat sich die Anschauung entwickelt, dass die amorphen Metallhydroxyde instabile Metalloxyd/Wasser-Systeme sind, in denen das Wasser nur kapillar gebunden ist, und dass demnach auch die Unterschiede der Formen des Aluminiumhydroxyds lediglich auf dem Dispersitätsgrade von Aluminiumoxyd und der von ihm abhängigen adsorptiv gebundenen Wassermenge beruhen. Sie hat besonders, seit *Zsigmondy* und seine Schule die theoretisch und experimentell vertiefte Begründung des Verhaltens

von Gelen gegeben und die ausschlaggebende Rolle von Kapillaritätseffekten dargetan hatten, allgemeine Verbreitung gefunden.

Tatsächlich haben die berührten Erscheinungen auch für die Aluminiumhydroxyde ihre Bedeutung. Aber ihre alleinige Berücksichtigung wurde den verschiedenen Substanztypen für das Gefühl des Chemikers nie ganz gerecht; schon die Existenz eines Hydragillit und Diaspor musste als ein Widerspruch zu der extrem kolloidchemischen Auffassung empfunden werden. Schliesslich hat *Haber*¹⁾ darauf hingewiesen, dass aus dem Fehlen bestimmter Knickpunkte im p-t-Diagramm nicht auf die Nichtexistenz bestimmter Hydratstufen geschlossen werden kann, da abgestufte Dampfdrucke entsprechend dem Übergang wasserreicher in wasserärmere Verbindungen nur auftreten müssen, wenn die festen Phasen sich nicht mischen und ihre Bestandteile grobkristallin sind²⁾.

Allerdings gestatten Versuche und Betrachtungen von *Hüttig*³⁾, scheinbar sich widersprechende Befunde zu vereinigen. Denn Beobachtungen z. B. bei der Herstellung künstlichen Pandermits, eines wasserhaltigen Calciumborates, das zunächst als Gel erhalten werden und in ein kristallisiertes Produkt von der Zusammensetzung und dem Verhalten des natürlichen Minerals übergehen kann, lassen die Ansicht zu, dass der Kristallisationsprozess eines Oxydgels bei schwacher Ordnungskraft und geeigneten Gitterverhältnissen unter Einbeziehung von Dispersionsmitteln vor sich gehen kann, wobei dieses entweder leicht austauschbar wie in den Zeolithen oder stöchiometrisch, durch Platz- und Koordinationsverhältnisse geregelt, fest gebunden wird. Die Bildung bestimmter Verbindungen erfolgt also erst gleichzeitig mit der Einordnung in ein Gitter.

Aber die Übertragung solcher Schlüsse auf das Aluminiumhydroxyd, die *Hüttig* unter Heranziehung thermodynamischer Erwägungen versucht hat, kann wohl eine grundsätzlich mögliche Lösung der Frage nach der Bildungsweise der kristallisierten Mineralien zeigen, — die Mannigfaltigkeit der spezifischen Aluminiumhydroxydformen ist nicht allgemein auf diese eine Weise zu deuten.

3. Erneuerung der chemischen Betrachtungsweise. — Grössere Freiheit in dieser Hinsicht gewährt die ausgesprochen chemische Zuspitzung, die *Willstätter*⁴⁾ dem Problem gegeben hat. Seine Beschäftigung mit dem Gegenstande war dadurch veranlasst, dass er zur Trennung von Enzymen gefälltes Aluminiumhydroxyd benutzte und dabei auf sehr verschiedenes Verhalten der Präparate sowohl in bezug auf die selektive Adsorption wie auf rein chemische Eigenschaften je nach der Darstellungsweise, Vorbehandlung und Alterung stiess.

Die in Verbindung besonders mit *H. Kraut* durchgeführte präparativ analytische Untersuchung hat unzweifelhaft gemacht,

¹⁾ Naturw. 13, 1007 (1925).

²⁾ *T. Hagiwara*, Koll. Z. 32, 154 (1923), hat dies experimentell bestätigt, indem er durch weitgehende Zerkleinerungen von kristallinem Aluminiumhydroxyd den zuerst beobachtbaren Knick in der p-t-Kurve zum Verschwinden brachte.

³⁾ *Linck, Gutbier und Hüttig*, Z. El. Ch. 32, 79 (1926). — *Hüttig*, B. 60, 1029 (1927).

⁴⁾ *Willstätter und Kraut* (im folgenden zitiert als *W. und Kr.*), B. 56, 149, 1117 (1923); 57, 58, 63, 1082, 1491 (1924); 58, 2458 (1925).

dass die Unterschiede der typischen Produkte auf tieferliegenden chemischen Konstitutionsverhältnissen und nicht nur auf dem Dispersitätsgrade basieren. Ob auch die feineren Differenzen innerhalb der Haupttypen ihrer Präparate, wie angedeutet wird, konstitutionschemisch zu erklären sind, mag vorläufig dahingestellt bleiben¹⁾.

Jedenfalls haben *Willstätter* und *Kraut* das Verdienst, experimentelle Bedingungen für die Darstellung bestimmter Substanztypen von unterschiedlicher chemischer Natur ausgearbeitet zu haben; sie haben damit auch für andere Untersuchungen beurteilbares Material geliefert, da ihre Vorschriften vielfach benutzt worden sind.

Der Ersatz der gewöhnlichen Trocknungsverfahren durch die von ihnen eingeführte mildere Behandlung mit Aceton ermöglichte, charakteristische Wassergehalte, korrespondierend mit den Unterschieden im chemischen Verhalten, reproduzierbar festzustellen und hierdurch bestimmte Konstitutionsvorstellungen zu begründen. — Auf die Frage, wie weit einige Zusammenhänge zwischen den empirischen Produkten, die von ihnen ermittelt wurden, die tatsächlichen Beziehungen innerhalb der Gesamtheit der Formen vollständig und richtig wiedergeben, wird bei der Berührung mit speziellen Objekten und der Besprechung der allgemeinen Resultate einzugehen sein.

4. Krystallochemische Befunde. — Die Schwierigkeiten, die sich der chemischen Konstitutionserforschung dadurch entgegenstellen, dass die Aluminiumhydroxyde nur als unlösliche Körper existieren, bestehen nicht für die röntgenographische Untersuchung. Die ersten Aufnahmen verdankt man *J. Böhm*²⁾, der natürliche und künstliche Hydroxyde und Oxyde unter sich und mit entsprechenden Eisenverbindungen verglich. Sie ermöglichten für das System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$, soweit es in der Natur vorkommt, eine Systematik nach der gittermässigen Ordnung, die *Haber* in einer Zusammenfassung³⁾ diskutiert hat.

¹⁾ Schon vorher hatte *Kohlschütter*, Z. anorg. Ch. **105**, 1 (1919), die Notwendigkeit der Berücksichtigung von Unterschieden der chemischen Konstitution bei der Beurteilung von Aluminiumhydroxydarten betont.

Durch topochemische Umsetzung von Aluminiumsalzkrystallen mit Ammoniaklösung gewonnenes Hydroxyd wurde unter Hinweis auf die Reaktionsmöglichkeiten, die die Formel eines amphoteren $\text{Al}(\text{OH})_3$ vorsieht, als Kondensationsprodukt aufgefasst, da die Bildung kondensierter Verbindungen durch die topochemischen Bedingungen begünstigt werden muss. Das, was auffiel und der Erklärung bedurfte war, dass im Gegensatz zu gewöhnlich gefälltem Hydroxyd bei gleichen äusseren Bedingungen ein nicht-lösliches, sondern nur kolloidisierbares wasserärmeres Produkt entstand, und dies eben sollte in der Molekularvergrösserung durch Kondensation unter Wasseraustritt seine Erklärung finden.

Unterschiede, die bei der gleichen Reaktion unter Abänderung der topochemischen Bedingungen auftraten, wurden auf verschiedenen Dispersitätsgrad zurückgeführt.

Die Erklärung ist in der Hauptsache auch jetzt noch zutreffend, wird aber durch Verhältnisse kompliziert, die unten klargestellt werden.

²⁾ Z. anorg. Ch. **149**, 203 (1925).

³⁾ Naturw. **13**, 1007 (1925).

Danach existieren zwei Gittertypen („ α “ und „ γ “), in deren jedem Oxyde und Oxyhydrate als krystallisierte Verbindungen vorkommen gemäss dem Schema:

γ -Reihe		α -Reihe
Hydrargillit	$\text{Al}(\text{OH})_3$	—
Bauxit	AlO_2H	Diaspor
γ -Oxyd	Al_2O_3	Korund

Die γ -Reihe ist durchweg unbeständiger. Wasserabgabe geht nur in derselben Reihe vor sich, der Übergang vom γ - zum α -Typ findet erst bei längerem und hohem Erhitzen des γ -Oxydes statt; letzteres entsteht auch, wenn irgend ein gefälltes Gel geglüht wird. Das im Laboratorium zugängliche Material an Hydroxyden fand *Böhm* bis auf wenige Ausnahmen, z. B. $\text{Al}(\text{OH})_3$ aus Aluminatlösung — sog. Hydroxyd *Bonsdorffs* — und Bauxit, bei hoher Temperatur unter Druck erzeugt, auch den Röntgenstrahlen gegenüber amorph.

Später sind an präparativen Materialien weiterreichende Beobachtungen gemacht worden.

*Biltz, Meisel und Lehrer*¹⁾ stellten in mit flüssigem Ammoniak bzw. Aceton getrockneten Produkten aus Verfahren, die nach *Böhm* amorphe Körper liefern, schwache Bauxitlinien fest. — *Hüttig und Wittgenstein*²⁾ einerseits, *Fricke*³⁾ anderseits fanden, dass aus alkalischen Lösungen zunächst eine gegenüber dem Hydrargillit instabile Form des krystallisierten Hydroxyds $\text{Al}(\text{OH})_3$ erhalten wird, die auch *Böhm* schon unter den Händen hatte und *Fricke* im Hinblick auf ihre Bedeutung im Prozess der technischen Bauxitverarbeitung nach *Bayer*, „Bayerit“ getauft hat. — Wir kommen auch auf diese Ergebnisse zurück.

Nun beanspruchen aber gerade diejenigen Objekte, die als amorphe Gelsysteme erhalten werden und als solche inmitten ihres Mediums relativ rasche und tiefgehende chemische Veränderungen erfahren, besonderes Interesse. Denn diese Umwandlungen gehen spontan bei gewöhnlicher Temperatur vor sich und werden durch mildeste Eingriffe, z. B. geringe Verschiebungen in der Beschaffenheit des Mediums, topochemische Einflüsse etc. befördert; sie verdienen daher als Vorgänge bei „lebensnahen“ Bedingungen namentlich dort erhöhte Beachtung, wo man von der Betrachtung anorganischer Systeme eine Förderung des Verständnisses organischer Stoffbildungsprozesse erhofft.

Haber (l. c.) bemerkt, dass dieses Gebiet auch jetzt noch der Experimentierkunst des Chemikers zu überlassen sei; einige thermodynamische Hinweise aber, die er für die hier herrschenden Verhältnisse gibt, sind dann besonders beachtlich:

Man hat es mit Stoffen zu tun, bei denen die chemische Energie der Wasserbindung nur wenig die Ordnungs- und ebenso die Oberflächenenergie übertrifft, mit andern Worten, der Betrag gewöhnlich als physikalisch bezeichneter Energieänderungen kann bei diesen Verbindungen von ähnlicher Grösse sein, wie derjenige beim Umsatz im System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$. „Kein thermodynamischer Grund steht im Wege, dass ein amorphes oder höchst feinteiliges Oxydhydrat bei konstanter Temperatur sich freiwillig in ein anderes verwandelt, das einen verschiedenen Wassergehalt hat, und dass dieses neue Hydrat wieder bei derselben Temperatur freiwillig in eine grobkristallisierte Form des Ausgangshydrates übergeht.“

¹⁾ Z. anorg. Ch. **172**, 292 (1928).

²⁾ Z. anorg. Ch. **171**, 323 (1928).

³⁾ Z. anorg. Ch. **136**, 321 (1924); **175**, 249 (1928).

Die Überlegungen *Haber's* deuten so aus anderer Richtung dasselbe an, was den präparativen Bemühungen *Willstätter's* zu entnehmen ist: Die „Aluminiumhydroxyde“ oder „Tonerdehydrate“ stellen Systeme von einem sehr empfindlichen Chemismus dar, der durch die Untersuchung isolierter Objekte — mag sie nun chemisch-analytisch, röntgenographisch, tensimetrisch oder wie sonst vorgenommen werden, — schwer erfassbar ist.

5. Genetische Betrachtung. — Diese Sachlage fordert dazu auf, das objektive Studium gegebener Körper durch speziellere Beobachtungen über ihre Genese zu ergänzen, die von der Erfahrung ausgehen, dass die Natur fester Reaktionsprodukte weitgehend bestimmt wird von den wechselseitigen chemischen, physikalischen und morphologischen Wirkungen, die im Bildungsprozess kombiniert sind. Wegzeichen für ein solches Vorgehen sind gegeben. Denn ein ziemlich ausgedehntes experimentelles Material hat gelehrt, dass und in welcher Weise gerade bei reagierenden Systemen, in denen die primär massgebenden chemischen Vorgänge auf schwachen Energieverschiebungen beruhen, feine Differenzierungen auftreten können, weil sie leicht durch sekundäre Faktoren beeinflusst werden, indem zwangsläufig mit der Reaktion verbundene Nebenwirkungen die Richtung derselben lenken und ändern. Aus derartigen Bedingungskomplexen gehen dann Körper hervor, die Objekte mit ganz bestimmten morphologischen und chemischen Eigentümlichkeiten sind, deren Wesen aber sich grundsätzlich sowohl der allein chemischen als auch der allein thermodynamischen und krystallochemischen Betrachtung entzieht, wie das im Extrem für die „organisierten“ Gebilde der „Somatoide“, doch auch schon für gewisse Gel-Massen zutrifft.

So schien beim Aluminiumhydroxyd ein allgemeiner auswertbarer Fall solchen komplexen, „strukturierten“ bzw. „gestaltmässigen“ Wirkens innerer und äusserer, chemischer und physikalischer Kräfte gegeben. Wir hofften daher, einerseits auf Grund der veränderten Betrachtungsweise in gewisse Teile der Chemie und Morphologie der speziellen Substanz tiefer einzudringen, anderseits umfassenderen Prinzipien der genetischen Stoffbildung zu begegnen.

III. Speziellere Fassung der Aufgabe. Arbeitsweise.

Die Auffassung, dass die Eigenart typischer Produkte aus dem untrennbaren Zusammenwirken chemischer, physikalischer und morphologischer Umstände bei ihrer Bildung folgt, setzt eine Vorstellung davon voraus, wieweit die beobachteten Erscheinungen dem einen oder anderen Gebiete angehören, daher zunächst, wieweit sie auf eigentlich chemische Vorgänge zurückgehen und die Eigenschaften spezieller Körper chemischen Individuen zuzuweisen sind.

Hierfür schien das Gegebene, Anschluss an die Arbeiten von *Willstätter* zu suchen, in denen bisher am ausführlichsten den hier auftauchenden Fragen Beachtung geschenkt wurde. Aber es erwies sich als notwendig, die Bildungsprozesse auseinanderzuziehen und zu verfeinern, um die Entstehung des Aluminiumhydroxyds von Anfang an, seine spontane Umwandlung über längere Zeit beobachten zu können und so einen genaueren Einblick in ihren Mechanismus zu erhalten.

Infolgedessen verfahren wir etwas abweichend von der Art, in der man sonst Aluminiumhydroxyd zu erzeugen und mit ihm umzugehen pflegt. Erstens wurde angestrebt, die präparative Darstellung nicht lediglich unter empirisch festgelegten Bedingungen durchzuführen, sondern sie physikalisch-chemisch nach Möglichkeit zu vereinheitlichen und komplizierende Faktoren fern oder übersehbar zu halten. — Zweitens wurden die Produkte nicht auf einmal in grösserem Vorrat, sondern immer frisch in kleinen, für einen Versuch gerade ausreichenden Mengen beschafft. — Drittens wurden die Körper, wo dies wichtig und angängig schien, unter ihren „physiologischen“ Bedingungen untersucht, d. h. ohne vorherige Trennung vom flüssigen Medium.

Diese Arbeitsweise bezweckte, die bei der Herstellung grösserer Mengen unvermeidlichen Ungleichheiten in der Beschaffenheit der Präparate, sowie ihre Veränderung während der Darstellungsoperation selbst und in der Zeit bis zur Untersuchung nach Möglichkeit einzuschränken. Sie liess sich verwirklichen durch Benutzung einer elektrochemischen Fällungsmethode, die den Vorteil hat, unter chemisch stark vereinfachten, ausserdem leicht kontrollierbaren Verhältnissen einen wirklich jedesmal praktisch gleichartigen oder in gewollter Richtung varierten Ausgangsstoff zu liefern. Aus letzterem konnte man, wiederum bei definierten Bedingungen, ebenfalls recht gut reproduzierbare Umwandlungsprodukte entstehen lassen. An solchen Materialien wurden Eigenart und Zusammenhänge der verschiedenen Substanzen studiert und mit ihnen dann nach anderen Reaktionen und Verfahren erhältliche Präparate verglichen.

Die experimentellen Bedingungen der elektrolytischen Bildung wirken noch nicht so stark auf die Produkte ein, dass ihre inneren, chemischen Wandlungsfähigkeiten überdeckt werden. Wie weit jene dennoch mit dem eigenen Chemismus des Aluminiumhydroxyds in Wechselwirkung kommen, hat die Benutzung von Bildungsreaktionen erkennen lassen, die zwar für präparative Zwecke sich nicht eignen, aber in übersichtlichen Vorgängen Material von höchster Reinheit liefern. Auch sonst hat gerade die Vergleichung verschiedener Darstellungsverfahren namentlich in morphologischer Hinsicht Grundlagen verschafft, äussere Einflüsse von inneren formgebenden Kräften zu sondern.

Der so erlangte Überblick erlaubt zwei vorläufige Feststellungen:

1. Die morphologischen und chemischen Eigentümlichkeiten der einzelnen Typen, um die es sich im folgenden handelt, kommen

nicht nur Produkten einer zufälligen Darstellungsart zu, sondern sind in der chemischen Natur bestimmter Verbindungen verankert.

2. Die letztere tritt aber stets in Wirkungs Austausch mit anderen, in jedem realen Darstellungsprozess gegebenen chemischen und nicht eigentlich chemischen Faktoren, ebenso wie schon mit den aus der eigenen Umwandlung ursprünglicher Substanz hervorgehenden neuen Stoffarten, so dass merklich verschiedene Bildungsformen bei verschiedenen Bildungsreaktionen entstehen können.

Entsprechend der in der Chemie allgemein gebräuchlichen Schlussweise, nach welcher die Übereinstimmung auf verschiedenem Wege erhaltener Substanzen ihre chemische Individualität beweist, darf man danach die Aluminiumhydroxydformen zunächst als chemisch verschiedene Verbindungen unterscheiden, und für viele Zwecke wird das sogar genügen. Aber man muss den Vorbehalt machen, dass in Wirklichkeit weder die bloss chemische Kennzeichnung die Eigenart eines Materials jemals erschöpfend wiedergibt, noch mit verschiedenen und selbst den gleichen Reaktionen stets ganz gleichartige und einheitliche Produkte zu erhalten sind.

Es kommt daher darauf an, die Charakterisierung durch die Berücksichtigung genetischer Merkmale weiterzuführen und die Methodik ihrer Erfassung und Formulierung zu entwickeln.

Dabei handelt es sich, dies sei hier nochmals betont, nicht nur um die Formen des Aluminiumhydroxyds, sondern — wir gebrauchen einen Ausdruck von *Mittasch* — um eine „Kultur des Zustands“ solcher fester Körper, an deren Differenzierung feinere Anforderungen gestellt werden müssen, wie dies aus praktischem Interesse nötig sein kann, z. B. um der Mannigfaltigkeit katalytischer Möglichkeiten gerecht zu werden, aber auch schon, um ihre Rolle und Wirkungsweise im natürlichen Geschehen zu begreifen.

Auf Grund unserer Beobachtungen halten wir es für zulässig und zweckmässig, zuerst die Ergebnisse unserer Methode kurz im Zusammenhang zu schildern, und zwar ohne Rücksicht darauf, ob Einzelnes an Produkten anderer Verfahren bereits ähnlich gefunden wurde wie an unseren „Normalkörpern“.

IV. Versuche.

A. Elektrolytische Darstellung von Aluminiumhydroxyd.

(Berlin)

Die benutzte Methode wurde grundsätzlich von *R. Lorenz*¹⁾ als allgemeines Verfahren zur Gewinnung von Metallhydroxyden angegeben; sie beruht auf der anodischen Auflösung von Metall unter Fällung der entstehenden Kationen durch gleichzeitig kathodisch gebildete Hydroxylionen in stark gerührter Alkalisalzlösung.

Nach Vorarbeiten von *Böschenstein*²⁾, die ihre spezielleren chemischen und elektrochemischen Voraussetzungen und Ergebnisse bei der Anwendung auf verschiedene

¹⁾ Z. anorg. Ch. 12, 436 (1896).

²⁾ Diss. Bern 1925.

Metalle betrafen und ihre experimentelle Ausgestaltung verbesserten, wurde sie weiter vervollkommen und dem Zwecke des Studiums von Aluminiumhydroxyd angepasst. Denn es muss hervorgehoben werden, dass die Einfachheit des Grundgedankens des Verfahrens leicht zu Enttäuschungen hinsichtlich seiner praktischen Leistungen führt wenn es ohne entsprechende Vorbereitung angewendet wird.

Für unsere Versuche diente ein rechteckiger Glaszrog, der 100 cm³ Elektrolytlösung fasste; den breiten Wänden lagen die Elektrodenbleche fest an, als Kathode Platin, als Anode Aluminium mit 30 cm² wirksamer Fläche. Zwischen ihnen lief der elektrisch betriebene Rührer mit ca. 1000 Umdrehungen in der Minute; die sorgfältige Durchkonstruktion der Rührvorrichtung erwies sich als besonders wichtig.

Als Elektrolyt wurde im allgemeinen 0,25-n. NaCl-Lösung verwendet. Die Wahl der Konzentration beruhte auf systematischen Versuchen über den Einfluss derselben auf die Beschaffenheit der Produkte und gewisse Nebenreaktionen bei der Elektrolyse. Das gleiche gilt für die Stromdichte D_A , die von 0,01 bis 0,1 Amp/cm² variiert wurde. — Die Elektrolysisdauer wurde so bemessen, dass das Produkt Strom \times Zeit konstant blieb, also theoretisch gleiche Mengen $\text{Al}(\text{OH})_3$ erzeugt wurden; gewöhnlich betrug es 0,05 Amp/cm² \times 10 Minuten, was 0,0855 g gelöstem Al hätte entsprechen sollen.

Die Temperatur wurde durch Aussenkühlung auf 20° gehalten. Beachtung forderten weiter der Reinheitsgrad und der Zustand der Anoden. Dank dem Entgegenkommen der *Aluminium-Industrie-A.-G.*, Neuhausen, konnten wir sorgfältig hergestellte Bleche mit 99,74, zeitweise 99,98% Al verwenden. An mehrfach gebrauchten Elektroden werden durch die starke Rührung leicht Metallteilchen mechanisch abgerissen, auch wirken oxydische Deckschichten störend; durch gutes Abbürsten und Spülen unmittelbar vor und nach jedesmaligem Gebrauch konnte aber dieselbe Anode längere Zeit benutzbar gehalten werden.

Zur Kritik der Methode. — Theoretisch erscheint die Bildung von Aluminiumhydroxyd nach diesem Verfahren sehr einfach und übersichtlich: Al^{+++} - und OH' -ionen treten in der Flüssigkeit entsprechend dem durchgeschickten Strom in äquivalenten Mengen auf und fällen sich infolge der intensiven Durchrührung sofort gegenseitig aus; der Elektrolyt sollte also dauernd neutral sein, wie es auch *R. Lorenz* annahm. In Wirklichkeit trifft dies nicht zu.

Am Schluss einer Darstellungsoperation war stets eine gewisse Alkalität nachweisbar ($p_H = 9,0-9,3$, potentiometrisch gemessen). Infolgedessen fand sich auch eine gewisse, allerdings sehr kleine, Menge Aluminium in der Lösung vor, die sich beim Einleiten von Kohlendioxyd ausschied. Die Alkalität erwies sich aber weniger aus diesem Grunde nachteilig, als weil sich unter ihrer Wirkung das primär gebildete Hydroxyd, wie später gezeigt wird, rasch verändert, so dass man von vornherein nicht zu ganz einheitlichen Produkten kommt. Durch Zugabe von Ammoniumchlorid zum Elektrolyten konnte die alkalische Reaktion und damit die Auflösung praktisch vollständig unterdrückt werden.

Weiterhin ergaben coulombmetrische Messungen und Wägungen des gebildeten Hydroxyds als Al_2O_3 stets eine höhere Stromausbeute als der Theorie entsprach, während gleichzeitig auch noch anodische Gasentwicklung beobachtet wurde, so dass also der Anodenvorgang nicht nur in der Bildung von Al^{+++} bestand. Anscheinend wird etwas Aluminium-Metall, wahrscheinlich infolge geringer „Schlamm-Bildung“ an der Anode, nicht elektrolytisch, sondern teilweise chemisch gelöst.

Wenn somit auch noch mit Begleitvorgängen zu rechnen ist, die den Darstellungsprozess weniger einfach machen, als dem Schema

$$\text{I. Al} - 3e \longrightarrow \text{Al}^{+++} \quad \text{II. } 3\text{OH} + 3e \longrightarrow 3\text{OH}' \quad \text{III. } \text{Al}^{+++} + 3\text{OH}' \longrightarrow \text{Al}(\text{OH})_3$$

entspricht, so überwiegen seine Vorteile doch die nachteiligen Komplikationen.

Im Prinzip handelt es sich um eine Ionenfällungsreaktion, nicht anders wie bei der Vermischung zweier Elektrolytlösungen. Jedoch wird hier die Bildung einer bestimmten Stoffmenge zeitlich regelmässig auseinander gezogen: Al^{+++} und OH^{-} werden in dem Masse verbraucht, als sie entstehen; das Hydroxyd wird nach und nach gebildet, mit andern Worten, es findet eine dauernde Überschreitung der Sättigungskonzentration um dieselben kleinen Beträge statt. Man hat es danach mit einem Reaktionstypus zu tun, der nach früher Dargelegtem¹⁾ als „diachron“ bezeichnet werden kann, wenn man ihn von den mehr momentan verlaufenden gewöhnlichen Fällungen unterscheiden will, bei denen eine verhältnismässig grosse Übersättigung erzeugt und das schwerlösliche Produkt auf einmal niedergeschlagen zu werden pflegt.

Ein besonderer Vorzug der Methode ist, dass sich, ohne Aufgabe der Bedingung diachronen Verlaufs, Variationen vornehmen lassen, da z. B. Änderungen der Stromdichte zu Produkten führen, die chemisch identisch sind, sich aber im Dispersitätsgrade infolge verschiedener „Häufungsgeschwindigkeit“ deutlich unterscheiden, — eine Möglichkeit, die wichtige Schlussfolgerungen über die Art des Reaktionsverlaufs bei den nachträglichen Veränderungen derselben gestattet hat.

Im übrigen wird durch die elektrolytische Fällung erreicht, was im vorigen Abschnitt als ausdrücklich erstrebenswert für die Untersuchung hingestellt wurde: in verhältnismässig kurzer Zeit, in welcher eine Veränderung noch kaum merkbar wird, werden Präparate von praktisch bester Reproduzierbarkeit erhalten, da die massgeblichsten Umstände, nämlich Stromdichte, Temperatur, Konzentration der Lösungen, gut konstant und wiederholbar zu machen sind. Wenn auch immer nur kleine Mengen erzeugt wurden, um die Produkte möglichst in ihrem ursprünglichen Zustand festzuhalten, so standen doch für Versuche gleichartige Präparate in beliebiger Zahl zur Verfügung, da ihre Neuherstellung keine Mühe verursachte.

B. Übersicht über die Produkte und ihre Beziehungen zueinander.

Eine kurze vorgreifende Zusammenfassung soll den Überblick über die Versuche und Folgerungen erleichtern, deren Einzelheiten in speziellen Abschnitten gegeben werden. Es handelt sich dabei vor allem darum, eine erste Vorstellung von der Eigenart und den gegenseitigen Beziehungen der typischen Substanzen zu geben, die wir unter den Produkten unseres Darstellungsverfahrens auseinanderzuhalten gelernt haben. Um die von *W.* und *Kr.* angebahnte Ordnung des Gebietes nicht zu beeinträchtigen, beziehen wir diese auf die von ihnen aufgestellten Verbindungstypen und unterscheiden dementsprechend wie sie α -, β -, γ -Produkte, obwohl wir die einzelnen Typen teilweise anders zu umschreiben haben; der allgemeine Parallelismus zwischen den Objekten ist vorhanden.

¹⁾ Helv. 13, 939 (1930).

Nach W. und Kr.¹⁾ ist „ α “-Hydroxyd ein Produkt, das durch Fällung bei ca. 60° und Nachbehandlung mit Ammoniak bei raschem und vorsichtigem Arbeiten gewonnen wird und sich durch seine Reaktionsfähigkeit und Unbeständigkeit auszeichnet: Frisch bereitet löst es sich in der Kälte in 0,1-proz. HCl und 0,4-proz. NaOH; in wenigen Stunden geht es in ein beständigeres, weniger reaktionsfähiges „ β “-Hydroxyd über. Beide besitzen ausgesprochenen Gel-Charakter. Die Zusammensetzung von „ α “ entspricht $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, die von „ β “ einem niedrigeren Wassergehalt.

Wir bezeichnen als „ α “ dasjenige Produkt, das bei der Fällung von gleichzeitig erzeugten Al^{+++} und OH' in neutraler Natriumchlorid-Lösung bei 20° erhalten wird. Es ist gewissermassen eine idealere Form des α von W. und Kr., insofern es dessen Eigenschaften noch ausgeprägter zeigt und in dieser Beschaffenheit nach unseren Erfahrungen mit sonstigen Fällungsmethoden kaum erhältlich ist.

Nach der Bildungsreaktion und den Analysendaten kann man es als das „normale“ Aluminiumhydroxyd (vielleicht liegt eine Aquo-Verbindung von ihm vor), ansehen. — Auch das chemische Verhalten — zunächst zu Agentien — entspricht dem, was von einer Verbindung $\text{Al}(\text{OH})_3$ zu erwarten ist: es löst sich nicht nur in stark verdünnten Säuren und Alkali, sondern sogar in verdünntem Ammoniak. Die gleiche Reaktionsfähigkeit äussert sich aber auch in anderen später zu behandelnden chemischen Wirkungen und in seinem Adsorptionsvermögen, z. B. für Anionen, das schon bei seiner Entstehung zu der geringen Bildung von OH' in der NaCl-Lösung Anlass gibt.

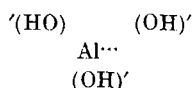
Typisch vor allem ist wiederum seine Fähigkeit zu spontanen chemischen Umwandlungen, die in zwei Richtungen als ausgesprochen topochemische Reaktionen verlaufen und mit auffälligen Formwandlungen der Systeme verbunden sind, so dass von vornherein auch die Zustandseigenschaften Beachtung fordern.

Die eine Richtung, die als „ $\alpha \rightarrow \beta$ “-Umwandlung bezeichnet wird, führt bei gewöhnlicher Temperatur anfangs rasch, später stark verlangsamt zu Produkten, die, zunächst nur negativ, dahin zu kennzeichnen sind, dass die Reaktionen von α allmählich verschwinden: zuerst sinkt die Löslichkeit in Ammoniak, weiterhin die in Salzsäure, wobei in zunehmendem Masse auch die Konzentration und Einwirkungszeit für den Effekt charakteristisch wird; ebenso geht die Adsorption zurück.

Zu einem praktischen Endzustand, in welchem nichts mehr, was α auszeichnet, vorhanden ist, gelangt man durch Erwärmung auf 70—80°. Dieses Produkt ist unser „ β “: es wird von verdünnter Salzsäure nicht gelöst, sondern zu einem wasserklaren Sol zerteilt, aus dem es mit SO_4 leicht gefällt wird; auch die sonstige Reaktionsfähigkeit und die Adsorptionskraft ist gegenüber α vermindert, der kolloidchemische Charakter geändert.

¹⁾ I. c. (VII. Mitteilung: B. 58, 2448 (1925)).

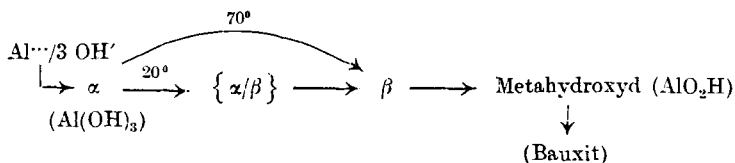
Wir befinden uns in Übereinstimmung mit *W.* und *Kr.*, wenn wir die Art der Umwandlung für die Entstehung eines Polyhydroxyds, d. h. für eine Kondensation unter Wasseraustritt halten, und stützen uns dabei nicht nur auf Analysendaten, sondern auch auf Beobachtungen über die Beförderung des Vorgangs durch wasserentziehende bzw. oberflächenaktive Stoffe. Es scheint uns sogar zulässig, die Bildung von β noch spezieller als kettenförmige Molekularvergrößerung anzunehmen, die ihrerseits die Ursache der veränderten Zustandseigenschaften ist. Denn während α ein flockiges und lockeres Gel bildet, dessen Beschaffenheit nach einem Ausdruck von *Haber* mit der durch das Fehlen ausgeprägter Dipoleigenschaften bedingten „Igelstruktur“ einer Molekel



in Verbindung gebracht werden kann, ist der Übergang in β von einer eigentümlichen Kontraktion begleitet, und es entsteht allmählich eine plastische, zusammenhängende Gelmasse, die leicht zu einer schleimigen, nicht flockigen Substanz von gegenüber α erhöhter Fließbarkeit aufrührbar ist. Sie wandert im Potentialgefälle beschleunigt zur Kathode und gibt, ebenfalls im Gegensatz zu α , beim Ausfrieren Gelbruchstücke, die infolge einer gewissen Ordnung des amorphen Materials auf das polarisierte Licht reagieren und einige Linien des Röntgendiagramms von Bauxit geben, — jener in der Natur vorkommenden Verbindung, die mit der Zusammensetzung eines „Metahydroxyds“ AlO_2H beim Erhitzen von β auf 150° im Einschlussrohr auch künstlich erhalten und zum Krystallisieren gebracht werden kann.

Dies alles geht am besten in der Vorstellung auf, dass eine Kondensation zu Molekelketten die Grundlage der Bildung langgestreckter Teilchen ist, die in ungeordneter Lage eine plastische kohärente Gelmasse bedingen, beim Fließen, Gefrieren und im Stromgefälle sich ordnen, aber noch nicht zur Krystallbildung befähigt sind.

Schematisch lässt sich die Entwicklungsreihe folgendermassen veranschaulichen:



Die spontane Umwandlung von α -Hydroxyd führt zu einem Mischkörper, in welchem sich die Veränderungen in der Richtung

auf β allmählich immer langsamer vollziehen. Aber dieser $\{\alpha/\beta\}$ -Mischkörper, in welchem vielleicht sogar ein gewisses chemisches Gleichgewicht zwischen α und β besteht, muss als ein System für sich betrachtet werden, denn es spielen sich in ihm geregelte Vorgänge von höchstem Interesse ab, auf die in einem besonderen Teil einzugehen ist: er ist als System sozusagen die Matrix für die Bildung der grade beim Aluminiumhydroxyd besonders typisch und aufschlussreich auftretenden „organisierten“ Körper, die als *Somatoide* bezeichnet werden¹⁾.

In dem „natürlichen“, d. h. bei gewöhnlicher Temperatur entstandenen Umwandlungsprodukt $\{\alpha/\beta\}$ ist zunächst noch ein für die weitere morphologische Umgestaltung wichtiger Prozess verfolgbar, der in der Kolloidchemie als Synärese bekannt ist. Er beruht auf der kolloidchemischen Verschiedenheit der beiden im Mischkörper vereinigten Substanzarten und besteht in der Aussonderung eines überwiegend α -Hydroxyd enthaltenden Anteils aus dem zur plastischen Masse sich zusammenziehenden β -Gel, wobei sich in ersteren unter Bildung plastischer, α -haltiger Geltropfen aufs neue die $\alpha \rightarrow \beta$ -Umwandlung belebt.

Die Umwandlung in der zweiten Richtung führt zu einem krystallinen, säure- und alkalilunlöslichen Material, das sich von den sonstigen krystallinen Formen, speziell dem auch künstlich aus Aluminatlösung bei starkem Alkaliüberschuss erhältlichen Hydrargillit unterscheidet, obwohl es mit ihm die Zusammensetzung $\text{Al}(\text{OH})_3$ teilt. Es ist dem Hydrargillit gegenüber instabil und diejenige krystallographische Form, die gegenwärtig nach *Fricke* „Bayerit“ genannt werden soll (s. o.: II, 4). Mit ihr identisch ist der Körper, der von *Willstätter* als „mineralisiertes α -Hydroxyd“ angesprochen wird, weil er mit gleicher Zusammensetzung durch Erhitzen von α -Gel mit Ammoniak entsteht.

Die Verbindung bildet sich aus reinem Hydroxyd bei gewöhnlicher Temperatur langsamer als β . Daher tritt sie gewöhnlich erst dann in Erscheinung, wenn die Umwandlung zu β schon weit vorgeschritten ist. Ihre Bildung konkurriert und überschneidet sich mit der $\alpha \rightarrow \beta$ -Umwandlung, und ein solches Überschneidungsprodukt ist die Substanz, die von *Willstätter* als „ γ “-Gel mit besonderen, von α und β verschiedenen Eigenschaften beschrieben wurde. Scheinbar geht letzteres aus dem β -Gel hervor; in Wirklichkeit tritt Bayerit in dem Masse zu Tage, als sich in dem Mischkörper die β -Bildung verlangsamt; er entsteht in hochdispenser Form inmitten von β -Gel und so scheint ein selbständiger Körper als einheitliche Gelmasse vorzuliegen.

¹⁾ Hinsichtlich des Begriffs „Somatoide“ vgl. *Helv.* 8, 457 (1925) und *Helv.* 13, 938 (1930). Eingehenderes im Dritten Teil dieser Untersuchung.

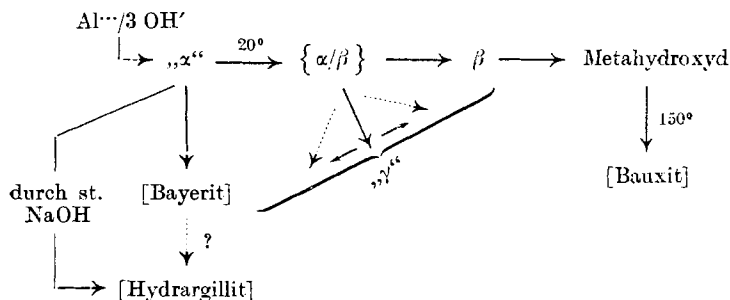
Ein solches γ -Gel, wie es bei spontaner Umwandlung von α zustande kommt, wird mit verdünnter Salzsäure zu einem weisslichen, trüben Sol peptisiert, in welchem, anders als in β -Solen, lebhaft bewegte ultramikroskopische Teilchen sichtbar sind. Dass es ein nur scheinbar einheitliches System darstellt, folgt daraus, dass das Sol durch Filtration oder Elektrophorese in zwei Bestandteile trennbar ist: Das Filtrat besteht aus einem klaren Sol, das von SO_4 gefällt wird; der Rückstand ist disperser Bayerit, der auch in stärkerer Salzsäure unlöslich ist. Letzterer wird im Gel und Sol durch hydrophiles β kolloid gehalten; er selbst gibt, erneut aufgeschlemmt, nicht sehr beständige hydrophobe Zerteilungen.

Das „ γ -Hydroxyd“ von Willstätter ist also ein kolloides System von dispersem Bayerit mit β -Hydroxyd als „Schutzstoff“.

Schon durch geringe Steigerung der OH' -Konzentration wird die Bayeritbildung aus α -Hydroxyd stark beschleunigt. Sie erfolgt daher bereits beim Stehen von α -Gel mit der „neutralen“ Bildungsflüssigkeit infolge der schwachen Alkalität, die diese durch die Anionenadsorption bzw. Umsetzung mit dem reaktionsfähigen α annimmt. So kann sich das Verhältnis zwischen der Geschwindigkeit der Umwandlung zu β und der zu Bayerit beträchtlich verschieben, doch kommt die letztere der ersteren nie gänzlich zuvor.

Andererseits kann die β -Bildung durch die oben erwähnten Zusätze zum Medium schon bei gewöhnlicher Temperatur so beschleunigt bzw. vervollständigt werden, dass die zweite Umwandlungsmöglichkeit von α zu Bayerit praktisch ausgeschaltet wird und kein γ entsteht.

Das oben gegebene Schema kann hiernach in folgender Art zu einem Stammbaum der Aluminiumhydroxydformen ausgestaltet werden, der allerdings noch gewisser Ergänzungen bedarf:



Die Natur des spontan entstehenden γ wird namentlich auch dadurch deutlich erkennbar, dass aus α bei zunehmendem OH' -Gehalt des Mediums (0,001-n. bis 0,01-n.) Produkte mit zunehmend grösseren Teilchen, eingebettet in β -Gel, entstehen, die ins mikroskopisch Sichtbare treten und in ihrer Entwicklung verfolgt werden können, — die mehrfach erwähnten Somatoide, die neben den hier zusammengeordneten Zustandsformen als gestaltete Gebilde ebenfalls eine spezifische Form des Aluminiumhydroxyds darstellen und bestimmt keine einheitlichen oder einfach gemischten Körper sind.

C. Chemische und kolloidchemische Untersuchung der Produkte.
(Sprenger)

1. Eigenschaften und Verhalten des elektrolytisch
gefällten α -Hydroxyds.

Wir beschreiben zuerst die Zustandseigenschaften und Reaktionen in der Meinung, dass bei Stoffen von der Art der Aluminiumhydroxyde die Möglichkeiten und Bedingungen ihrer Umsetzung und Verwandlung wichtiger sind als die an isolierten Körpern festgestellte analytische Zusammensetzung, deren Kenntnis erst dann wirklich bedeutungsvoll wird, wenn sie Schlüsse auf die Grundlagen beobachteter Vorgänge gestattet, und das ist bei den Aluminiumhydroxyden durchaus nicht durchweg der Fall.

a) Allgemeine Beschaffenheit. — Das elektrolytische Fällungsprodukt ist frisch bereitet ein flockiges, durchscheinendes Gel. Es hält von der Darstellungsoperation her viel Gas fest, das bei Verminderung des Drucks über der Flüssigkeit grossenteils lebhaft entweicht; die Masse wird dadurch homogener, verliert aber nicht ihre flockige Beschaffenheit. Das aufgeschüttelte Material sedimentiert langsam im Vergleich zu anderen Arten und hat auch von allen die geringste Ausflussgeschwindigkeit als Suspension, was auf eine ziemlich „sperrige“ Struktur des Gels schliessen lässt.

b) Verhalten zu Agentien. — In stark verdünnter Salzsäure und Natronlauge erfolgt rasche und vollständige Auflösung; von seinen Umwandlungsprodukten unterscheidet sich das frische Gel vor allem durch die Löslichkeit in Ammoniak, deren Abhängigkeit von der OH' -Konzentration bestimmt wurde und die ein Mittel lieferte, das Altern frischer Niederschläge zu verfolgen.

Gleiche Volumina der Lösung in 0,25-n. Ammoniak wurden in graduierten Röhren mit dem gleichen Volumen verschieden konzentrierter Ammoniumchlorid-Lösungen zur stufenweisen Verminderung der OH' -Konzentration versetzt, die dabei ausgeschiedenen Mengen nach dem Sedimentationsvolumen beurteilt und das p_H der überstehenden Flüssigkeit mit der Wasserstoffelektrode bestimmt. Hiernach löst sich unser α -Hydroxyd in Ammoniak bei $p_H > 9,78$ vollständig, unter $p_H 9,17$ überhaupt nicht, auf den Zwischenstufen teilweise. Beim Stehen der ursprünglichen Lösung (0,25-n. Ammoniak, $p_H = 10,53$) schied sich in zwei Wochen nichts, bei doppelter Verdünnung (0,125-n. Ammoniak, $p_H = 10,31$) nach 10 Tagen auf den Wänden feinkörniges Material aus. Die Versuche über die zeitliche Änderung der Löslichkeit finden sich weiter unten.

c) Kolloidisierung. — Wird der Niederschlag sofort nach der Darstellung rasch durch Zentrifugieren und wiederholtes Aufschütteln mit Wasser vom Elektrolyten befreit, so zerteilt er sich schliesslich von selbst zu einem meist nur schwach getrübbten Sol, das im Spaltultramikroskop Zusammenfassungen von Teilchen zu relativ wenigen Flöckchen zeigt. Das Sol reagiert empfindlich auf Anionen, besonders SO_4'' .

Zur Abschätzung der Wirkung verschiedener Anionen wurden die Konzentrationen bestimmt, bei denen in gleichen Solmengen innerhalb gleicher Zeit Ausflockung eintrat; sie betragen:

J'	Br'	NO ₃ '	Cl'	CH ₃ CO ₂ '	SO ₄ ''
0,1-n.	0,05-n.	0,05-n.	0,006-n.	0,006-n.	0,00001-n.

Beim raschen Erhitzen flockt das Sol gleichfalls aus; bei vorsichtiger Erwärmung geht es in ein vollständig klares hydrophiles Sol (β) über, — ein Zeichen, dass wir zunächst wirklich mit kolloidem α -Hydroxyd operiert haben.

d) Elektrophoretisches Verhalten. — Der schon in der Anionenfällung zutage tretende elektrische Charakter steht im Einklang mit Angaben, dass „Aluminiumhydroxyd“ positiv geladen nach der Kathode wandert. Es schien wichtig, festzustellen, ob die nach Bildungsweise und Eigenschaften verschiedenen Formen Unterschiede des Verhaltens bei der Überführung zeigen, die für ihre nähere Charakterisierung von Bedeutung sein können.

Versuche wurden mit Gelen im graduierten U-Rohr ausgeführt, dessen Schenkel durch Hähne mit weiter Bohrung abschliessbar waren. Vor dem Anlegen der Spannung musste die Suspension ins Sedimentationsgleichgewicht kommen; überschichtet war sie vom Elektrolyten oder von reinem Wasser.

Wird ein frisches, im Vakuum entgastes Gel — gleichviel ob in seiner Bildungsflüssigkeit oder nach raschem Auswaschen — dem Stromgefälle ausgesetzt, so beobachtet man längere Zeit keine Veränderung; allmählich aber beginnt eine erst zögernde, nach ca. drei Stunden deutliche, doch immer noch sehr geringe Verschiebung nach der Kathode, die rascher wird in dem Masse, als die chemische Umwandlung in ein Produkt von ausgeprägt positivem Wanderungssinn vor sich geht.

e) Adsorptionswirkungen. — Das Verhalten im Stromgefälle beruht auf einer Austauschadsorption, die frisches Gel in der Elektrolytlösung ausübt und die einerseits zu der schwach alkalischen Reaktion der Bildungsflüssigkeit, anderseits zu einer Abschwächung der Ladung des — an sich ebenfalls positiven — α -Gels führt, mit der Umwandlung aber zurückgeht. Der Nachweis dafür ergab sich besonders aus genaueren potentiometrischen Untersuchungen, die im Abschnitt D zusammengefasst sind. Das beträchtliche Adsorptionsvermögen tritt auch gegenüber Farbstoffen (Alizarin) zutage, worauf wir bei der Verfolgung der Umwandlung und der Vergleichung der verschiedenen Verbindungen eingehen.

f) Topochemische Beeinflussung von Reaktionen. — In den gleichen Zusammenhang gehört ein Verhalten, das teils als Adsorptionswirkung, teils als katalytischer Effekt angesehen werden kann, aber zweckmässig als besonderer Reaktionstypus aufgefasst und an einem speziellen Beispiel beschrieben wird.

Kohlschütter und *d'Almendra*¹⁾ haben gezeigt, dass eine verdünnte Silbernitrat-Formaldehydlösung, um als Reduktionsgemisch zu arbeiten, der Zuführung von OH-Ionen bedarf; bringt man aber unlösliche Hydroxyde oder Oxyde in das Gemisch, so spielt sich an ihnen eine Reaktion ab, bei welcher verschiedene Verbindungen ihre Natur und wechselnde Beschaffenheit deutlich zur Geltung bringen.

Das Prinzipielle liegt in folgendem: Eine zu einem festen Produkt führende Reaktion zwischen zwei gelösten Stoffen geht nur vorstatten, wenn sie chemisch durch das Eingreifen eines dritten unterstützt wird. Die in der Lösung mögliche Reaktion entspricht dem Schema $\text{Ag}^+ + \text{H} \rightarrow \text{Ag} + \text{H}^+$, wobei COH_2 der H-liefernde Bestandteil ist; der sie in Gang bringende Stoff kann ein praktisch unlöslicher Körper sein, wenn er OH' zu liefern vermag. Die Metallabscheidung wird dann auf diesen verlegt und von ihm in typisch topochemischem Sinne beeinflusst, indem sie sich einerseits dem Reaktionsort anpassen muss, andererseits die Festigkeit der O''- bzw. OH'-bindung im Festkörper sich auswirkt.

Der von Fall zu Fall charakteristische Effekt geht somit aus einer Kombination von chemischen und morphologischen Bedingungen hervor, die in gegenseitiger Abhängigkeit stehen, und konnte gut für die Untersuchung der Aluminiumhydroxyde ausgenützt werden. Genauere Angaben werden unten gemacht. Hier sei nur bemerkt, dass das Reduktionsgemisch auf frisches α -Hydroxyd ziemlich lebhaft reagiert, letzteres also reichlich OH' zur Verfügung stellt. Das Gel wird zu einem Silberkörper von charakteristischem Aussehen „entwickelt“; die Geschwindigkeit der Silber-Abscheidung ist titrimetrisch verfolgbar. Mit der Umwandlung nimmt die reaktionsfördernde Wirkung des Gels rasch ab; hierdurch und durch die gleichzeitige Veränderung der körperlichen Struktur des Substrats erhält das Produkt auch eine andere äussere Beschaffenheit.

Man hat hier einen Fall, wo sich der typische Charakter einer Form sozusagen im ganzen und auf einmal anschaulich erfassen lässt, denn der Anblick des Reaktionsproduktes spiegelt seine chemischen und seine morphologischen Eigentümlichkeiten zugleich wieder und vermittelt obendrein eine Vorstellung von den untereinander verbundenen Vorgängen, die dahinter stehen.

g) Chemische Zusammensetzung. — Die vorstehend angeführten Tatsachen zeigen übereinstimmend, dass man es in dem α -Produkt mit einer ziemlich aktiven Form des Aluminiumhydroxyds zu tun hat, — nicht nur im Vergleich zu anderen Formen, die aus ihm entstehen können, sondern auch absolut. Sein Verhalten ist zwar nicht nur chemisch, sondern auch morphologisch bedingt, entspricht aber schliesslich dem, was man von einem normalen $\text{Al}(\text{OH})_3$ aus chemischen Analogiegründen erwarten kann. Um die tatsächliche Zusammensetzung zu ermitteln, wurden Analysen unter Benutzung der Trocknung mit Aceton ausgeführt, wie sie W. und

¹⁾ B. 54, 1961 (1921).

Kr. beschrieben haben. Ihre Vorschriften wurden so genau als möglich eingehalten, doch nötigte die Beschaffenheit unseres Materials — besonders seine geringe Sedimentationsgeschwindigkeit sogar in Aceton und Petroläther — zu gewissen technischen Abweichungen, die indessen die Vergleichbarkeit ihrer und unserer Resultate kaum beeinflusst haben dürften.

Bestimmungen des Wassergehaltes an vier voneinander unabhängigen, bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Produkten gleicher Darstellungsart ergaben

1. 70,3 2. 72,2 3. 69,4 4. 73,7% H_2O ;

die Werte weichen von dem für ein normales Hydroxyd (52,96 %, entsprechend $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$) beträchtlich und untereinander auch noch einigermaßen ab, führen aber doch recht nahe auf eine Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, nämlich

1. 3,98 2. 4,09 3. 3,93 4. 4,17 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$

und stimmen insofern zu sonstigen Erfahrungen, als *W.* und *Kr.* für gewisse Produkte, die sich mit unserem Material vergleichen lassen, ebenfalls solche Wassergehalte gefunden haben.

Was das Ergebnis bedeutet, steht nicht von vornherein fest. Entweder vermag die Acetontrocknung, wie *Zsigmondy*¹⁾ in einer Kritik derselben hervorhebt, das imbibierte Wasser nicht vollständig zu entfernen, oder es liegt ein Aquohydroxyd vor, wie dies *W.* und *Kr.* in Betracht ziehen.

Bei der Bewertung der analytischen Daten ist aber immer auch im Auge zu behalten, dass die Aktivität des α -Hydroxyds sich nicht zum wenigsten in seiner Unbeständigkeit und Umwandlungsfähigkeit äussert. Als amorphe Substanz lässt es sich, im Gegensatz zu instabilen krystallinen Formen, nicht einmal vorübergehend auf seiner höchsten Labilitätsstufe festhalten, und schon aus den Darstellungsbedingungen lassen sich Umstände, die die Umwandlung bewirken und begünstigen, nicht vollständig ausschalten. Es ist daher nicht nur praktisch, sondern grundsätzlich unmöglich, ein nach den Begriffen der analytischen Chemie einwandfrei einheitliches Material zu gewinnen, wenn auch die Veränderungen durch gewisse Massnahmen stark verzögert werden können.

In anderem als analytischem Sinne freilich können selbst die in langsamer Umwandlung begriffenen oder zu einem gewissen stationären Zustand gelangten Produkte als Individuen gelten, insofern ihnen bestimmte Eigenschaften und Wirkungen zukommen, die sich gerade aus der Kombination verschiedener Substanzen in einem Körper ergeben.

Im folgenden Abschnitt wird der Umwandlungsprozess näher beschrieben, so wie er sich auf Grund von zeitlichen Beobachtungen

¹⁾ B. 59, 467 (1926); 60, 1916 (1927).

darstellt. Letztere geben ein übersichtliches Bild vom „Altern“ eines Stoffes, bei dem dieser Vorgang auf sich gegenseitig bedingenden physikalischen, morphologischen und chemisch-konstitutionellen Veränderungen beruht.

2. Die Umwandlung $\alpha \rightarrow \beta$ -Hydroxyd.

Ein frisch erzeugtes Gel macht bei gewöhnlicher Temperatur in verhältnismässig kurzer Zeit äusserliche Veränderungen durch, die von einer auf verschiedene Weise feststellbaren Verminderung der Reaktionsfähigkeit begleitet sind. Der Prozess führt aber schliesslich zu einem Material, das einen bestimmten Komplex selbständiger Eigenschaften aufweist und mehrere Tage in seinem Zustande bleibt, ehe es sich abermals sichtbar umwandelt. Ein solches Produkt wird vorläufig als „natürlich gealtertes α “ oder — in diesem Sinne — „natürliches β “ bezeichnet. Durch Erwärmen auf 70° wird sehr viel rascher ein Umwandlungsprodukt von dauernd haltbarer Form gewonnen, das „künstlich gealtertes α “ oder „künstliches β “ genannt wird.

a) Verlauf der Alterung. — Strukturänderung des Gels. — Schon wenn ein frischer Niederschlag mit der Bildungsflüssigkeit einfach stehen gelassen wird, z. B. in einem Schüttelzylinder, kann man eine sehr charakteristische Folge von Erscheinungen beobachten.

Nachdem das Gel sich zunächst als noch lockeres Sediment abgesetzt hat, beginnt es nach einer für gleichartige Präparate ziemlich genau übereinstimmenden Zeit, als zusammenhängender Propfen langsam vom Boden aufzusteigen, bis es den oberen Teil des Gefässes abschliesst und unter sich klare Flüssigkeit hat. Die Masse selbst ist dann noch durchscheinend, aber nicht mehr locker und flockig, sondern plastisch und dicht und besitzt eine gewisse Formbeständigkeit, so dass der Abdruck des Gefässbodens am unteren Ende des Propfens erhalten bleibt und beim Umkehren des Gefässes keine Flüssigkeit ausfliesst. — Ebenfalls nach bestimmter Zeit sinkt der Pfropfen unter Aufteilung wieder zu Boden und bildet dort einen homogenen glasigen Satz.

Zugleich mit der Zustandsänderung entstehen in der anfänglich noch beweglichen Masse grössere Blasen, die an ihrer Stelle bleiben und allmählich wachsen. Sie rühren von den bei der Darstellung aufgenommenen Gasen (Wasserstoff, Luft) her, die vermutlich Kapillarräume des Gels erfüllen und von denen sich ein Teil auch durch längeres Evakuieren der Suspension nicht austreiben lässt. Bei der Umwandlung treten nun aber offenbar Kräfte in Funktion, die das Gel komprimieren und das Gas auspressen, so dass selbst der im Vakuum nicht entfernbare Teil in Gestalt von

vereinzelten Blasen zur Absonderung gelangt. Die tatsächlich stattfindende Kontraktion lässt sich in einem graduierten Rohr sogar annähernd messend verfolgen, wenn die Gelmasse zuvor möglichst von Gas befreit war.

Auftreten und Menge der Blasen geben für gewöhnliche, nicht entgaste α -Produkte einen sehr brauchbaren Indikator für die Erreichung eines bestimmten Umwandlungsstadiums ab.

So liess sich z. B. an Suspensionen, in denen die ursprüngliche geringe Alkalität der Bildungsflüssigkeit mit sehr verdünnter Salzsäure abgestumpft wurde, durch gleichzeitige Beobachtung des Sedimentationsendvolumens, der p_H -Zahl der Flüssigkeit und der Gasblasenbildung feststellen, dass die Umwandlung sich mit abnehmendem OH' -gehalt stark verlangsamt:

In einer Reihe von sechs Versuchen mit dem gleichen Präparat stufte sich die Blasen-ausscheidung in 24 Stunden, die sehr stark bei $p_H = 9,1$ war, bis zu $p_H = 6,95$, wo sie vollständig ausblieb, ganz regelmässig ab. In der bereits auf der sauren Seite des Neutralpunktes liegenden Flüssigkeit konnte keine Umwandlung mehr festgestellt werden; das Volumen hatte sich schon bei $p_H = 7,5$ nicht mehr geändert; in den stärker alkalischen Flüssigkeiten war der Bodensatz durch die Blasenbildung beträchtlich aufgelockert.

Auf Versuche, die an diese Beobachtung anknüpfen, kommen wir zurück.

Kontinuierlicher lässt sich die Zustandsänderung durch Beobachtung der relativen Reibung verfolgen.

Messungen wurden bei 25° in *Ostwald'schen* Viscosimetern von geeigneter Durchflusgeschwindigkeit mit je 20 cm^3 desselben Präparates nach verschiedenen Zeiten angestellt. Obwohl man es nur mit Suspensionen zu tun hat, waren doch eindeutige Resultate zu erhalten, wie das auch sonstigen Erfahrungen entspricht.

Die Fliessbarkeit nimmt mit der Alterung regelmässig und beträchtlich zu. Bei Material, das einfach stehen gelassen wurde, steigt die Ausflusszeit in den ersten 10 bis 20 Stunden infolge der Blasenausscheidung an, sinkt dann aber rasch auf einen nach ca. zwei Tagen bis auf weiteres konstanten Betrag; bei vorheriger Entgasung fällt der erste Anstieg weg.

Erhöhung der Temperatur beschleunigt die Umwandlung ziemlich stark und vermindert daher die Ausflusszeit der vergleichbaren, wieder auf 25° abgekühlten Proben: bei 60° wurde der stationäre Zustand mit beträchtlich niedrigeren Werten gewöhnlich nach 6—7 Stunden, im siedenden Wasserbad nach ca. 3 Stunden erreicht.

Die bei 25° konstant gewordenen Ausflusszeiten verringern sich dementsprechend durch Erwärmen nochmals wesentlich. Der $\{\alpha/\beta\}$ -Mischkörper ist also tatsächlich ein Gebilde von einer gewissen Selbständigkeit.

Wenn das Gel durch Zentrifugieren und Wiederaufschütteln in Wasser von der Natriumchlorid-Lösung befreit war, verzögerte sich die Zunahme der Fliessbarkeit ein wenig; absichtliche Vermehrung von OH' beförderte sie.

b) Änderung chemischer Eigenschaften. — Die Abnahme der Reaktionsfähigkeit äussert sich am deutlichsten im Rückgang der Säure- und Ammoniaklöslichkeit:

Bei mehreren gewichtsanalytischen Bestimmungen wurde durch 0,5-n. NH_3 schon nach einem Tag nur noch $\frac{1}{5}$, nach zwei Tagen überhaupt nichts mehr gelöst gefunden; in 0,05-n. HCl , worin sich anfänglich alles löste, sank die Löslichkeit nach einem Tag auf $\frac{1}{4}$, nach vier Tagen auf $\frac{1}{5}$ bis $\frac{1}{6}$.

Um einen etwas vollständigeren Überblick über die zeitliche Abnahme der Reaktionsfähigkeit zu erhalten, wurde zunächst die Löslichkeit in 0,5-n. Ammoniak nach verschiedenen Zeiten an kleinen Mengen mikro-analytisch bestimmt.

Durch Vorversuche war ausprobiert worden, mit welchen Substanzmengen und Lösungskonzentrationen gearbeitet werden musste, um übersichtliche Resultate zu erhalten. Danach wurden je 10 cm^3 der aufgeschlämmten Suspension mit 10 cm^3 n. NH_3 versetzt, vom ungelösten filtriert, in 5 cm^3 des Filtrats mit Ammoniumchlorid unter Erhitzen gefällt, der Niederschlag als Oxyd gewogen.

Die beobachtete chemische Alterung in 24 Stunden veranschaulicht Fig. 1.

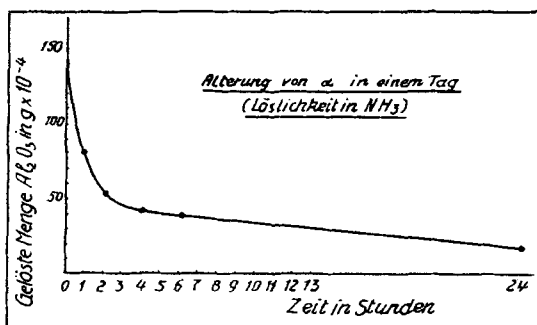


Fig. 1.

Mit der gleichen Reaktion wurde in einer anderen Versuchsreihe die Verminderung der Alterungsgeschwindigkeit durch Herabsetzung der Temperatur verfolgt.

Auf gleiche Weise hergestellte Suspensionen wurden bei 0° , $8,5^\circ$, 18° und 25° stehen gelassen und gleiche Volumina davon nach bestimmten Zeiten mit demselben Volumen n. NH_3 10 Minuten behandelt, die gelösten Mengen wieder als Al_2O_3 gewogen.

Fig. 2 gibt das Resultat wieder. Die in dem Einheitsvolumen jeder Ausgangssuspension enthaltene Menge Aluminiumoxyd ist = 100% gesetzt.

Die Wirkung gegenüber Säure wurde nach dem Leitfähigkeitsrückgang einer 0,02-n. HCl -Lösung beurteilt, da die unmittelbare Bestimmung der Löslichkeit Schwierigkeiten macht.

α -Hydroxyd wird von verdünnter Salzsäure glatt gelöst, β dagegen zu einem gewöhnlich ganz klaren Sol peptisiert; das Vorliegen einer kolloiden Lösung verrät sich ausser durch den ultramikroskopischen Lichtkegel durch die Koagulation bei Zusatz von SO_4 .

Letztere führt aber zu Hydroxydflockchen oder einer zusammenhängenden Gallerte, von der sich der wirklich gelöste Teil schwer abtrennen lässt.

In Tagesabständen wurden gleiche Volumina der bis zur spezif. Leitfähigkeit = $2,6 \times 10^{-4}$ zentrifugierten und gewaschenen Suspension und 0,04-n. HCl bei 25° gemischt; die Leitfähigkeit von reiner 0,02-n. Säure betrug $72,1 \times 10^{-4}$. Eine Probe wurde zur vollständigen Umwandlung in β auf 70° erhitzt.

Die Leitfähigkeit stellte sich schnell auf einen längere Zeit sich haltenden Wert ein, nahm aber dann langsam ab, um erst nach mehreren Tagen konstant zu werden.

Spezif. Leitfähigkeit der Säure (0,02-n.): $\kappa = 72,1 \times 10^{-4}$

I. Frisches Produkt:	$\kappa = 34,9$, konstanter Wert nach 5 Tagen:	$\kappa = 24,0$
II. nach 1 Tag	44,4, „ „ „ „	24,8
III. „ 2 Tagen	61,0, „ „ „ „	25,2
IV. „ 3 „	62,3, „ „ „ „	29,3
V. β (70°)	59,8 „ „ „ „	59,2

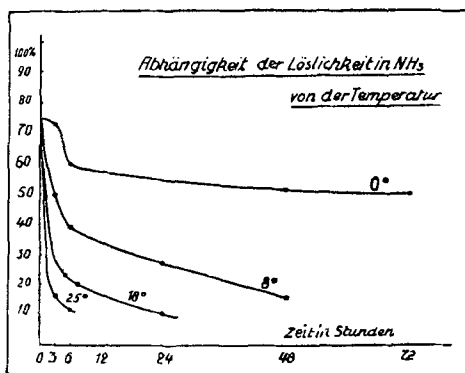


Fig. 2.

Das sofortige Absinken der Leitfähigkeit zeigt, dass eine reaktionsfähige Substanz vorlag; nach 2—3 Tagen der Alterung stieg sie auf einen Wert, der dem durch das erhitzte Umwandlungsprodukt verursachten nahe lag. Die natürlich gealterten Produkte reagierten aber beim Verbleiben in der Lösung langsam weiter und verursachten einen Leitfähigkeitsrückgang mit mässig zunehmendem Endwert, während das künstliche β dies nicht tat.

In den Mischkörpern kann also offenbar eine allmähliche Verschiebung des Zustandes unter Freigabe von reaktionsfähigem Material stattfinden. Gegen die an sich naheliegende Annahme, dass in ihnen einheitliche Verbindungen von nur verschiedenem Kondensationsgrade und infolgedessen verschiedener Reaktionsfähigkeit vorliegen, sprechen die weiterhin zu behandelnden Beobachtungen über synäretische Erscheinungen und sonstige Umwandlungen. — In anderen Fällen (s. unten) wurde auch an ausgesprochenen β -Produkten eine fortschreitende Reaktion festgestellt (s. unten).

Neben diesen rein chemischen Wirkungen gibt es Effekte, die auf morphologischen und chemischen Eigenschaften zugleich beruhen und sich mit der Umwandlung ebenfalls charakteristisch verändern.

Hierzu gehört zunächst die Adsorption, die sich als Austausch von OH' und Cl', an der entfärbenden Wirkung gegen Alizarinlösungen und der oben beschriebenen Aufnahme und Abgabe von Gasen beobachten lässt.

Die Änderung der Austauschadsorption für Cl'/OH' wurde potentiometrisch verfolgt.

Frische Suspensionen wurden einerseits sich selbst überlassen, anderseits im geschlossenen Gefäß auf 60° erhitzt und nach verschiedenen Zeiten in ihrer Elektrolytlösung gemessen, in der sie sich schnell einstellten. — Zum Vergleich ist eine Messungsreihe an einem ausgewaschenen Präparat, das sich nur langsam einstellt, mit angeführt.

p _H	frisch	nach 1 Tag	nach 2 Tagen	nach 5 Tagen	nach 33 Tagen	erhitzt auf 60°
I. Produkt mit NaCl-Lösung .	9,34	8,62	8,62	8,49	7,9	8,29
II. Produkt aus- gewaschen . .	7,88	—	7,33	—	7,27	7,03

Die p_H-Zahl der Lösung, die als Mass der Cl'-Bindung durch den Niederschlag betrachtet wird, nimmt beim Altern besonders wieder im Anfang schnell ab und nähert sich dem neutralen Wert.

Die Änderung der Aufnahmefähigkeit für Farbstoffe wurde mit verdünnter Alizarinsulfosäure, mit welcher frisches α-Gel intensiv gefärbte Lacke bildet, geprüft.

Die Suspension wurde mit der Farbstofflösung geschüttelt, der entstandene Lack abfiltriert und solange gewaschen, bis das Filtrat farblos war. Durch kolorimetrische Vergleichung desselben mit der ursprünglichen Lösung (Versuch 1) bzw. der Filtrate von den gealterten Produkten mit denjenigen von frischem Gel (Versuch 2) wurden die adsorbierten Mengen relativ gemessen.

Versuch 1 (*Berlin*). — Je 100 cm³ jedesmal neu hergestellter Suspension im Elektrolyten (enthaltend 0,026 g) wurden mit 100 cm³ 0,0005-proz. Alizarinlösung sofort und nach mehreren Tagen versetzt. Die adsorbierte Menge entsprach gleich nach der Darstellung 72 cm³, nach einem Tag 36, nach 4 Tagen 13, nach 9 Tagen 7 cm³ der ursprünglichen Lösung.

Versuch 2 (*Sprenger*). — Je 5 cm³ ein und derselben Suspension wurden nach verschiedenen Zeiten mit 0,1-proz. Lösung gemischt, das Filtrat vom Bodenkörper mit dem Waschwasser auf 100 cm³ aufgefüllt und mit dem Filtrat vom frischen Produkt im Kolorimeter verglichen. Die Alterung wurde durch Erwärmung auf 60° beschleunigt. Die Adsorption betrug, wenn diejenige des frischen Produktes = 1 gesetzt wird,

nach 1	2	4	7	8	Stunden
0,3	0,25	0,23	0,22	0,22	

Beide Versuche zeigen den gleichen charakteristischen Rückgang der Adsorptionsfähigkeit. Unmittelbar wird dieser sehr schön auch

darán beobachtet, dass die Lacke von relativ jüngeren Produkten beim Stehen unter der Flüssigkeit mit fortschreitender Umwandlung allmählich wieder Farbstoff abgeben.

Abnahme der Wirkung auf die Silberabscheidung. — Wie bereits unter C. 1, f. beschrieben, gab das Verhalten gegenüber einem Silbernitrat-Formaldehydgemisch ein Mittel, die Änderung der Reaktionsfähigkeit und Beschaffenheit von Aluminiumhydroxyd sichtbar zu machen. Allerdings durften hierfür keine Präparate von der Elektrolyse in Natriumchlorid-Lösung verwendet werden, da die nie vollständig entfernbaren Chlor-ionen stören. Infolgedessen musste das Hydroxyd in Nitratlösung erzeugt und zunächst seine Verwendbarkeit an Stelle von Natriumchlorid-Produkten sichergestellt werden.

Bei der Elektrolyse in 0,25-n. KNO_3 bildet sich unter sonst gleichen Bedingungen, wie sie für 0,25-n. NaCl angewendet wurden, ein ebenfalls flockiges, aber noch klarer bläulich durchscheinendes Gel, dagegen tritt stärkere alkalische Reaktion auf, vor allem, weil eine kathodische Reduktion von Nitrat zu Ammoniak stattfindet. Letzteres hält ausserdem etwas Hydroxyd in Lösung, das mit Kohlendioxyd oder Ammoniumchlorid gefällt werden kann. — Beim Stehen mit der Bildungsflüssigkeit treten daher auch dieselben Veränderungen wie beim α -Hydroxyd aus Natriumchlorid in viel kürzerer Zeit ein, namentlich die unten behandelte $\alpha \rightarrow \gamma$ -Umwandlung. Wird jedoch der Elektrolyt gleich nach der Darstellung durch Wasser ersetzt, scheint das α aus KNO_3 seine Umwandlung langsamer durchzumachen; beim Erhitzen erhält man das typische β -Gel in ca. drei Stunden.

Ein durch Zentrifugieren und Auswaschen soweit als möglich von Cl' befreites Natriumchlorid-Produkt wurde mit einem genau gleich behandelten Kaliumnitrat-Produkt verglichen.

Ein Teil von jedem wurde direkt als α benutzt, ein zweiter in geschlossenen Gefässen drei Stunden im siedenden Wasserbad erhitzt, um ihn vollständig in β überzuführen. Die Einzelheiten gibt die folgende Zusammenstellung an:

KNO_3 -Produkt:	α : $p_{\text{H}} = 8,04$. Alizarinadsorption: Vergleichslösung = 1. Silber-Reaktion: Beginn nach 15'; nach 1 ^h vollständige Schwärzung.
	β : $p_{\text{H}} = 7,29$ Alizarinadsorption: 0,3 Silberreaktion: nach 2 ^h noch keine Färbung
NaCl -Produkt:	α : $p_{\text{H}} = 7,88$ Alizarinadsorption: Vergleichslösung = 1 Silberreaktion: Beginn nach ca. 10'; nach 2 ^h Schwarzfärbung
	β : $p_{\text{H}} = 7,03$ Alizarinadsorption: 0,28 Silberreaktion: nach 2 ^h ganz schwache Graufärbung

Die beiden Produkte lassen sich also sehr weitgehend in Parallele setzen, sofern sie vom Elektrolyten befreit werden. Die zeitliche Änderung der Wirkung frischen Hydroxyds auf die Silberabscheidung wurde folgendermassen verfolgt:

In kleinen Erlenmeyerkolben wurden gleiche Mengen gereinigter Gelsuspension nach verschiedenen Zeiten mit 0,05-n. AgNO_3 , 0,01-n. COH_2 versetzt und geschüttelt. Nach zwei Stunden wurde filtriert, gründlich ausgewaschen und das unverbrauchte Ag im Filtrat mit Rhodanid nach *Volhard* titriert; die Differenz gegen die in der angewandten Lösung bestimmte Menge gibt die durch das Hydroxyd veranlasste Ausscheidung

Abnahme der Ag-Ausscheidung in 24 Stunden:

I	II	III	IV	V	
1 ^h	2 ^h	4 ^h	7 ^h	24 ^h	nach der Darstellung
0,0051	0,0039	0,0033	0,0029	0,0022 g Ag ausgeschieden	

Zugleich liessen sich folgende, in Parallelversuchen übereinstimmende, qualitative Beobachtungen machen. Bei I begann das Hydroxyd sich schon nach wenigen Minuten dunkel zu färben, nach 40—60 Minuten war es vollständig geschwärzt. Die aufgeschüttelte Suspension war in der Durchsicht intensiv violett-schwarz. — Bei II begann die Reaktion nach 15 Minuten, das Endprodukt war bläulich. Bei IV. war erst nach ungefähr zwei Stunden Graufärbung zu beobachten, die sich auch nach längerem Stehen nicht verstärkte.

Unter Erhitzung umgewandelte Produkte reagieren überhaupt nicht oder färben sich nur schwach bräunlich bis grau. Ein Präparat schied in zwei Stunden als α 0,0041 g, nach dem Erhitzen als β < 0,001 g Ag ab.

c) Charakteristik der β -Produkte. — Wir ergänzen hier einiges, was zum Teil schon bei der Beschreibung des Umwandlungsvorgangs $\alpha \rightarrow \beta$ gesagt werden musste, durch Angaben, die sich auf „künstliches β “, aus α durch Erhitzen hergestellt, beziehen.

Die Suspension sedimentiert schneller als das α -Hydroxyd, aus dem sie entstanden, und das Gel hat nach dem Absitzen im Gegensatz zu der lockeren Flockenanhäufung von jener mehr die Eigenschaften einer Gallerte. Es ist in Ammoniak nicht löslich und wird selbst bei monatelangem Stehen unter einer Ammoniaklösung nicht verändert, während selbst sehr verdünnte Natronlauge noch schwach lösend wirkt; jedenfalls entsteht mit ihr beim Stehen in der Grenzschicht Gel/Flüssigkeit alsbald eine weisse „ γ “-Schicht (s. unten), wie sie sich auch bildet, wenn α mit einer zur Lösung nicht ausreichenden Ammoniaklösung versetzt wird. — Verdünnte Salzsäure löst nicht, sondern kolloidisiert zu einem klaren Sol, das im Ultramikroskop einen starken diffusen Lichtkegel gibt. Eine weniger einheitliche kolloide Zerteilung entsteht auch schon beim Auswaschen des Gels.

Die Peptisierung mit Salzsäure scheint allmählich, aber nur sehr langsam in einen Lösungsprozess übergehen zu können. Die Leitfähigkeit einer kolloidisierenden Säure nimmt ab, erreicht aber einen Endwert, ehe die Flüssigkeit den Charakter eines Sols merklich verloren hat (vgl. Fig. 3 und 4 für 0,005 und 0,05-n. HCl).

Dieser ist vor allem an der Koagulierbarkeit durch SO_4'' zu erkennen, die indessen gegenüber einem α -Sol (s. oben) stark herabgesetzt ist. Beim Zusatz von SO_4'' wird die Flüssigkeit erst viskös-gallertig, um dann auszuflocken. Das Verhalten der Sole, — sowohl des durch Auswaschen des Gels wie des durch Salzsäure erzeugten — deutet auf eine ausgesprochener hydrophile Art hin; infolgedessen.

sind zur Fällung grössere Anionenkonzentrationen nötig als bei α -Solen, und die Ausscheidung erfolgt weniger scharf und regelmässig.

Für ein durch Auswaschen gewonnenes Sol wurden folgende Anionenkonzentrationen ermittelt, bei denen Ausflockung nach gleicher Zeit eintrat:

Br'	NO ₃ '	Cl'	CH ₃ · CO ₂ '	SO ₄ ''
0,2-n.	0,2-n.	0,1-n.	0,02-n.	0,00125-n.

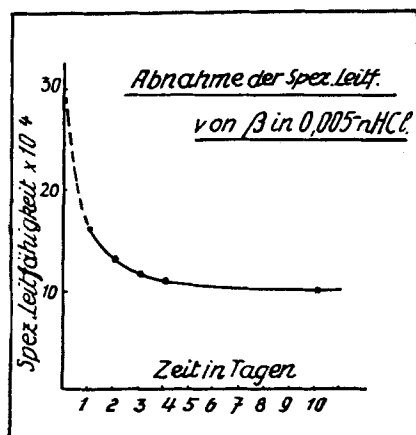


Fig. 3.

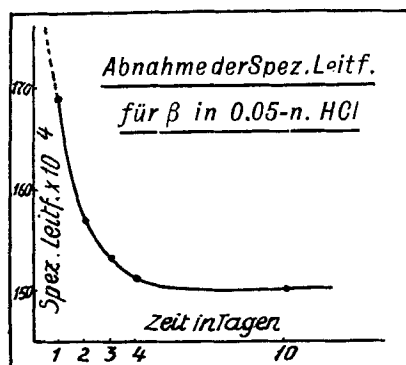


Fig. 4.

d) Wirkung des Einfrierens auf α - und β -Gele (Beutler). An dieser Stelle mag die Beschreibung einiger Versuche Platz finden, mit denen etwas über die Struktur der beiden Gele ermittelt werden sollte, da hierauf offenbar ihre sehr ausgesprochenen unmittelbar erkennbaren morphologischen Unterschiede zurückgehen. Es werden damit zugleich die oben mitgeteilten Beobachtungen über die Temperaturabhängigkeit der Umwandlung vervollständigt.

Die Gele wurden teils mit der Elektrolytlösung, teils nach der Reinigung in Wasser eingefroren; die Gefriertemperatur wurde mit Eis-Salzgemischen, Kohlendioxydschnee und flüssiger Luft erzeugt, um eine Abstufung in der Geschwindigkeit des Einfrierens zu haben.

α -Gele: In der Elektrolytlösung ging die Erstarrung durch die ganze Suspension, ohne dass eine Absonderung eintrat; nach dem Auftauen waren weder das Volumen noch die sonstigen Eigenschaften verändert. — Elektrolytfreie Gele dagegen erfuhren eine grosse Volumenabnahme, ungefähr gleich bei den verschiedenen Abkühlungsarten.

In der Kältemischung (-18°) erstarrte zunächst an den Wandungen reines Wasser. Das Gel wurde nach der Mitte des Gefässes in Form eines Beutels zusammengedrängt, von dem ein schmaler Zipfel bis zur Oberfläche reichte. In diesem Stadium gab



Fig. 5 a.

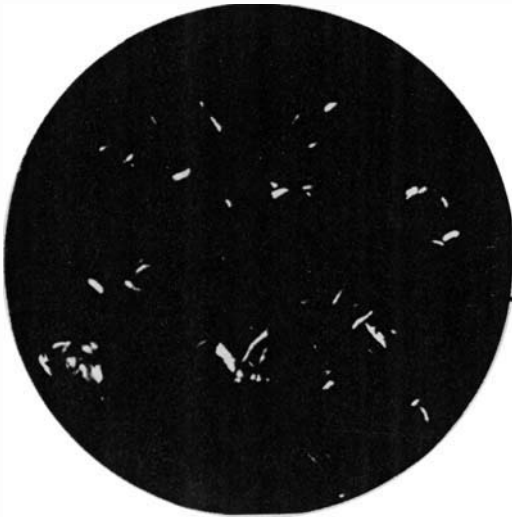


Fig. 5 b.

Gefrorenes Gel (β); dieselbe Stelle a: Nicols, b: \times Nicols.



Fig. 6. $\times 1000$
 α -Hydroxyd durch CO_2 vor
 Umwandlung zu β „geschützt“,
 nach langer Zeit.



Fig. 7.
 γ -Hydroxyd aus der gleichen Menge
 α -Gel bei von 1 nach 5 zunehmender
 OH' -Konzentration.

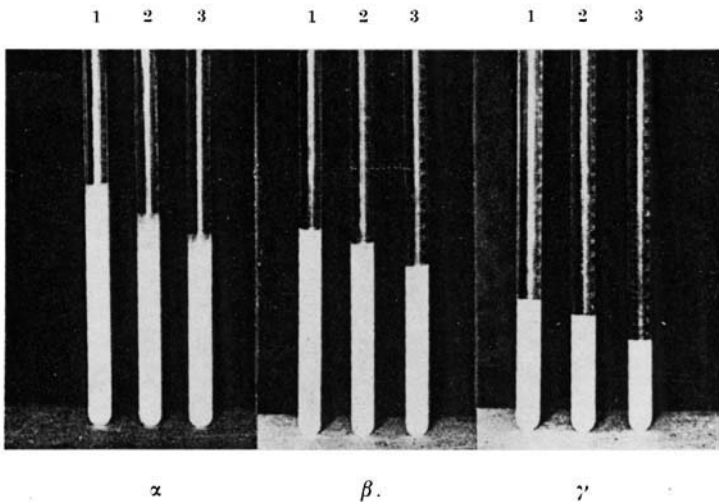


Fig. 8.
 Die gleiche Menge Aluminiumhydroxyd in drei Dispersitätsarten
 (1, 2, 3) als α , β , γ .

es Gas ab, bis die Erstarrung auch diesen Teil ergriff. — In Kohlendioxyd war der Temperaturabfall zu rasch, als dass es zu der makroskopischen Absonderung als zusammenhängende Masse hätte kommen können; die Trennung von Flüssigkeit und Gel vollzog sich rhythmisch in schmalen Schichten. — Die Unterteilung war noch ausgesprochener bei der Abkühlung in flüssiger Luft. Die getrennten Schichten waren so dünn, dass beim Auftauen nur mit sehr starker Vergrösserung isolierte Gelklümpchen zu unterscheiden waren, während in der Kältemischung relativ grosse Bruchstücke entstanden, — so wie sie auf Fig. 5a, Tafel I, für ein β -Gel nach gleicher Behandlung, 60-fach vergrössert, zu sehen sind.

In allen Fällen verlor das α -Hydroxyd mindestens $\frac{3}{4}$ seines Sedimentationsvolumens. Die Gelklumpen, ob gross oder klein, waren immer glasklar, oft gradlinig umrandet, vollständig dunkel zwischen \times Nicols. — Die Ammoniak- und Säurelöslichkeit ist nach dem Auftauen anscheinend völlig unverändert; bei gewöhnlicher Temperatur beginnen die Gelpartikel zu quellen, zugleich setzt die $\alpha \rightarrow \beta$ -Umwandlung ein.

β -Gele: Der Gefrierprozess verlief an „künstlichen“ β -Gelen genau gleich wie an den entsprechenden α -Präparaten und mit denselben Unterschieden zwischen elektrolythaltigen und elektrolytfreien Suspensionen und zwischen den verschiedenen Gefrierbedingungen; nur die Gasentwicklung blieb natürlich aus. Auch die nach dem Auftauen verbleibenden Gelbruchstücke und -Partikel hatten das gleiche Aussehen; die chemischen und kolloidchemischen Eigenschaften waren gleich denen des noch nicht gefrorenen Materials. Bei 100° erzeugtes β -Gel liess sich nach dem Gefrieren lange aufbewahren ohne, so wie α -Gel, Form und Volumen, die es dabei angenommen, zu ändern. Dagegen hellen die Bruchstücke von β im Gegensatz zu denen von α zwischen \times Nicols unregelmässig schlierig auf (vgl. Fig. 5b).

Dieses Verhalten lässt sich nicht darauf zurückführen, dass in den Gelbruchstücken etwa durch den Druck beim Einfrieren Spannungen erzeugt werden, (so wie an Glas durch Druck optische Polarisations-effekte hervorgerufen werden können), da α -Gele, die den gleichen Prozess durchmachen und danach in gleicher Form vorliegen, die Erscheinung nicht zeigen. Vielmehr hat man es mit einer Eigentümlichkeit von β zu tun, nach welcher man sich von seiner Struktur folgende Vorstellung wird machen dürfen: Der Zusammenhalt des Gels, das immer einen plastischen dichten Körper bildet, beruht darauf, dass seine Teilchen aus Fasern oder kettenförmigen Riesemolekeln bestehen. Diese liegen im nichtgefrorenen Gel wirr durcheinander, werden aber beim Gefrieren zu Bündeln zusammengeschoben, so etwa wie eine Menge ungeordnet verstreuter Strohhalme

beim Zusammenwischen sich teilweise gleichgerichtet aneinanderlegen. Hierdurch entsteht die beobachtete optische Anisotropie.

Analog kann eine Richtung der Teilchen beim Fließen und im elektrischen Felde erfolgen, wodurch die erhöhte Ausflusgeschwindigkeit von β -Suspensionen und die schnelle Verschiebung im Potentialgefälle bedingt wird.

Die erstere wurde im Gegensatz zu derjenigen von α oben hervorgehoben; hinsichtlich letzterer werden hier noch einige Angaben nachgetragen.

e) Wie schon bei der Beschreibung des α -Hydroxyds angeführt, verschiebt sich ein frisches Gel im Potentialgefälle nur wenig, die Wanderung zur Kathode wird aber mit zunehmender Umwandlung immer ausgesprochener; bei einem „künstlichen“ β -Gel ist die Verschiebung von vornherein deutlich.

Versuch 1. α und β in 0,25-n. NaCl im U-Rohr:

	nach 1 ^h cm	nach 2 ^h cm	nach 3 ^h cm
16 Volt: Verschiebung α	—	—	0,3
„ „ β	0,8	2,0	3,8
24 Volt: „ α	—	—	0,4
„ „ β	1,4	2,5	—

Versuch 2. a) β -Gel, sechs Stunden bei 80° erhitzt, durch Zentrifugieren vom Elektrolyten befreit, und mehrere Wochen im Faltendialysator nach *Pauli* gereinigt, in Wasser unter 72 Volt im U-Rohr beobachtet: Das Gel wandert allmählich ohne Änderung seines Aussehens in den Kathodenschenkel.

b) Dasselbe Präparat mit 0,005-n. NaOH versetzt, bei 48 Volt beobachtet: Der Wanderungssinn war längere Zeit unentschieden, schliesslich drängte sich das Gel zur Anode; es war also durch Natriumhydroxyd umgeladen worden.

In der Nähe der Anode war zuvor eine weisse Haut und weiterhin feste Schicht entstanden, herrührend von einer „ γ “-Bildung infolge von Reaktion von β mit Natriumhydroxyd, wovon später noch die Rede sein wird.

Im Parallelversuch mit verdünnter Ammoniaklösung an Stelle von Natriumhydroxyd fand ebenfalls Verschiebung nach der Anode statt, doch entstand selbst in 24 Stunden keine γ -Schicht: Ammoniak ladet das Gel also auch um, wirkt aber nicht weiter chemisch ein.

c) In schwachsaurem Flüssigkeit (0,005-n. HCl) wanderte das β -Gel entsprechend schneller zur Kathode und flockte dort aus. γ -Bildung blieb natürlich auch hier aus.

f) Analysen. — Die Vorstellung, dass Struktur und Verhalten des β -Gels auf dem Vorliegen linear gestreckter Teilchen beruht, die ihrerseits durch kettenmässige Molekularvergrösserung zustande kommen, entspricht der auch von *Willstätter* vertretenen Auffassung, dass β -Hydroxyd chemisch ein Poly-Hydroxyd ist und sich durch Kondensation unter Wasserabspaltung bildet.

W. und *Kr.* stützen ihre Ansicht im wesentlichen auf die Analyse von Produkten der freiwilligen Umwandlung ihrer α -Präparate; sie beschreiben diese als kompakte, gelbstichige, plastische Massen im Gegensatz zu den ursprünglich flockig weisslichen Gelen, und fanden für sie durchschnittlich 2,5 Mol. $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ an acetontrocknetem Material. Wurden die β -Produkte mit Ammoniak erhitzt, so behielten sie, ebenfalls im Gegensatz zu dem bei gleicher Behandlung mineralisierten α -Hydroxyd, ihren Gelcharakter bei, dagegen sank der Wassergehalt auf 1,5–2 Mol $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Da Aussehen und z. T. auch morphologische Beschaffenheit unserer β -Produkte nach der vorausgehenden Beschreibung von dem, was *W.* und *Kr.* für die ihrigen angeben und wir bei der Wiederholung ihrer Versuche selbst fanden, etwas abweichen, haben wir Analysen unter Anwendung der Acetontrocknung ausgeführt.

Die Präparate wurden durch Erhitzen eines jedesmal frisch hergestellten Hydroxyds auf 80° gewonnen; in fünf Bestimmungen, von denen I.—IV. 24 Stunden, V. nur $2\frac{1}{2}$ Stunden erhitztes Material betreffen, wurden gefunden:

I. 31,6 II. 33,62 III. 32,25 IV. 34,17; — V. 36,52% H_2O ,
entsprechend einer Zusammensetzung

I. 1,79 II. 1,91 III. 1,83 IV. 1,94; — V. 2,07 Mol $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Bei 24-stündigem Erhitzen mit 10-proz. Ammoniak bei 80° blieb das β -Gel glasig durchscheinend und auch sonst unverändert, doch wurde der Wassergehalt vermindert. Wir fanden in einem Versuch 20,46%₀, entsprechend 1,16 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ — also eine stärkere Kondensation und merkliche Annäherung an das „Metahydroxyd“ AlO_2H ; im ganzen aber besteht Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *W.* und *Kr.*

g) Beschleunigung der $\alpha \rightarrow \beta$ -Umwandlung. — Die analytischen Ergebnisse sprechen dafür, dass bei höherer Temperatur eine Kondensation unter Beteiligung mehrerer $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Molekeln zu den ausgesprochenen β -Produkten führt. Andererseits wurde festgestellt, dass die Veränderung von α in der Richtung auf β , die sich schon bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht, durch Erwärmung und durch kleine Gehalte an OH' beschleunigt wird. Da OH' auch die $\alpha \rightarrow \beta$ -Umwandlung (s. unten) befördert und weil die bei gewöhnlicher Temperatur verlaufenden Vorgänge selbst in Einzelheiten im Hinblick auf die Somatoidbildung wichtig sind, sollte untersucht werden, ob sich für die $\alpha \rightarrow \beta$ -Umwandlung noch auf andere Weise eine Beschleunigung erreichen liesse.

Den Ausgangspunkt gaben ausser der Feststellung, dass für β -Präparate ein geringerer Wassergehalt gefunden wird, die Beobachtungen über die eigentümliche Blasenbildung und Volumenkontraktion beim Altern von α -Gelen, die darauf hindeuten, dass bei der Umbildung innere Oberflächen der Gelmasse entspannt werden. Infolgedessen wurde das Verhalten von α gegenüber Substanzen geprüft, die einerseits dank ihrer Kapillaraktivität in das Gelinnere eindringen, andererseits dank ihrer chemischen Natur wasserentziehend wirken konnten.

Eine Beförderung der β -Bildung durch einen Wasserentzug, der auf rein osmotische Wirkung zurückzuführen ist, tritt durch hohe Salzkonzentration im Medium ein: Aus entgastem α -Hydroxyd erhält man unter halbgesättigter Natriumchlorid-Lösung

bei gewöhnlicher Temperatur ein noch nach Monaten glasklares β -Gel, das mit verdünnter Salzsäure zu einem klaren Sol peptisiert wird, ohne eine Spur von γ , welches sich im Vergleichsversuch mit demselben Ausgangskörper schon viel früher bildet.

Den gleichen Erfolg hat es, wenn entgaste α -Suspensionen mit dem gleichen Volumen Methyl-, Äthylalkohol, Formaldehyd, Aceton versetzt werden. Es tritt Blasenbildung auf und entsteht ein glasiges β , das weiterhin unverändert bleibt.

Die Zusätze beschleunigen also die β -Bildung und unterdrücken die $\alpha \rightarrow \gamma$ -Umwandlung. In Reihenversuchen wurde festgestellt, dass Aceton besonders stark wirkt und mit sinkender Acetonmenge alle Abstufungen und Übergänge zwischen der β - und γ -Bildung zu erzielen sind. Aceton vermag sogar die γ -Bildung bei absichtlich erhöhter Alkalität zu verhindern.

Durch Ermittlung der Löslichkeit in Ammoniak wurde der zeitliche Verlauf der Alterung durch Aceton verfolgt. Der lösbare Anteil fiel schon gleich nach dem Zusatz um mehr als ein Drittel gegenüber dem Ausgangsmaterial; nach 7 Stunden Einwirkung wurde nichts mehr gelöst, während ohne Zusatz dies erst nach 24 Stunden eintrat.

Die Wirkung des Acetons zeigt sich besonders auch im Verhalten der Produkte gegen Ammoniak beim Erhitzen: eine frisch bereitete α -Suspension wurde geteilt, die eine Hälfte sechs Stunden sich selbst überlassen, die andere mit Aceton versetzt, beim Erhitzen der beiden Teile mit Ammoniak auf 80° während mehrerer Stunden (nachdem das Aceton im Vakuum abdestilliert war) blieb der zweite vollkommen klar, während im ersten die typische „Mineralisation“ eintrat; in jenem war also die β -Bildung praktisch vollendet.

Ausser den angeführten wasserlöslichen Stoffen wurden auch mit Wasser nicht mischbare Substanzen, wie Äther, Toluol, Chloroform, bei denen nur eine Beeinflussung der Grenzflächenspannung zu erwarten war, auf ihre Wirkung geprüft.

Entgaste Proben von α -Hydroxyd blieben nach dem Durchschütteln mit ihnen anfänglich locker und flockig, gingen aber allmählich in glasiges, zusammenhängendes Gel über, aus dem nach 15 Stunden mit Ammoniak nichts mehr gelöst wurde und das auch für sich und mit Ammoniak bei höherer und gewöhnlicher Temperatur unverändert blieb.

Die Versuche beweisen, dass nicht nur Stoffe, denen eine wasser-entziehende Wirkung auf chemischer Grundlage zugeschrieben werden kann, sondern auch solche, die kaum anders als auf die Grenzflächenspannung wirken können, die auf einem chemischen Kondensationsvorgang beruhende Zustandsänderung des α -Materials, beschleunigen; sie führen zu einem vorläufigen Endprodukt, das sich von dem relativ stationären, jedoch noch in anderer Richtung veränderungsfähigen Produkt einer spontanen Alterung wesentlich unterscheidet. Letzteres liegt auf dem Wege zu ersterem, aber es setzt seine Entwicklung nicht in der Richtung auf dieses fort.

Die Beziehungen zwischen morphologischer Beschaffenheit, Bildungsbedingungen und Reaktionsfähigkeit der Aluminiumhydro-

xyde im allgemeinen treten hier ebenso schön zutage wie die gegenseitige Bedingtheit chemischer und kolloidchemischer Erscheinungen im besonderen.

In speziell präparativ-analytischer Hinsicht verdient es Beachtung, dass Aceton sicher kein ganz indifferentes Trocknungsmittel ist, sondern noch chemisch verändernd auf empfindliche Verbindungen wirken kann.

h) Verzögerung der $\alpha \rightarrow \beta$ -Umwandlung. — Im Anschluss an die Beobachtung über Beförderung der β -Bildung seien Versuche angeführt, die auf Mittel ausgingen, α -Hydroxyd längere Zeit in seinem Zustande zu erhalten. Da bei der gewöhnlichen Darstellungsart OH-ionen infolge der Reaktionsfähigkeit von α auftreten, diese aber die Umwandlung beschleunigen, lag nahe, sie durch Puffer zu beseitigen.

Tatsächlich gelingt es, die Umwandlung durch Zusatz von 0,1-n. Ammoniumchlorid zum Bildungselektrolyten nicht unwesentlich zu verzögern, wie mit Hilfe der oben behandelten Merkmale (relative Reibung, Blasenbildung usw.) verfolgt werden konnte.

Bei einem Vergleichsversuch mit α aus I. 0,25-n. NaCl, II. 0,25-n. NaCl + 0,1-n. NH_4Cl als Elektrolyt wurden folgende p_{H} -Zahlen beim Verbleib in der Bildungsflüssigkeit beobachtet.

	Sofort nach der Darstellung	nach 1 Tag	nach 2 Tagen	nach 5 Tagen	nach 33 Tagen	„künstl.“ β
I.	9,34	8,62	8,62	8,49	7,92	—
II.	8,24	7,94	7,84	7,74	7,32	7,30

Die entsprechenden Produkte, vom Elektrolyten befreit, gaben:

	Sofort nach der Darstellung	nach 2 Tagen	nach 6 Tagen	nach 16 Tagen	„künstl.“ β
I.	7,88	7,46	7,33	7,27	7,03
II.	6,85	—	—	—	6,11

Das p_{H} des ausgewaschenen Materials II. liegt schon auf der sauren Seite, worauf im Abschnitt D noch zurückzukommen ist; die Umwandlung lässt sich aber nicht länger als für 1 bis 2 Tage aufhalten.

Zusätze schwacher Säuren (wie Borsäure), die sich sonst gelegentlich als saure Puffer bewähren — (die gewöhnlich angewendeten Pufferlösungen sind wegen Nebenreaktionen nicht verwendbar) — hatten keinen Einfluss im gewünschten Sinne. Dagegen führte Einleiten von Kohlendioxyd zu einem gewissen Erfolg und einigen weiteren Beobachtungen von Interesse.

Wird bei der Darstellung von α oder gleich nachher ein mässiger Kohlendioxyd-Strom (zirka 2 Blasen/5 Sek.) eingeleitet, so sinkt

die p_H -Zahl in der Natriumchlorid-Lösung fast bis auf den neutralen Wert, bei ausgewaschenen Produkten sogar auf die saure Seite:

	Sofort	nach 1 Tag	nach 2 Tagen	nach 5 Tagen	„künstl.“ β
I. (0,25-n. NaCl)	9,34	8,62	8,62	8,49	8,29
II. (0,25-n. NaCl/CO ₂) . .	7,40	7,12	7,08	7,01	
Dasselbe ausgewaschen:					
I. (0,25-n. NaCl)	7,88				7,03
II. (0,25-n. NaCl/CO ₂) . .	6,63				6,11

Das unter Kohlendioxyd-Einleiten hergestellte α -Gel war von dem gewöhnlichen Produkt im Aussehen nicht unterscheidbar, hatte das gleiche Volumen, dieselbe Ausflussgeschwindigkeit und war leicht löslich in verdünnter Salzsäure und in Ammoniak.

Bei Stehen blieben alle diese Eigenschaften mehrere Tage unverändert, während das unbehandelte Vergleichspräparat sich normal umwandelte; selbst nach kurzem Erhitzen auf 60° nahm die innere Reibung nur anfangs ein wenig ab. Die Löslichkeit in Ammoniak, gewichtsanalytisch bestimmt, war nach drei Tagen gleich wie am Anfang, während sie sonst schon nach einigen Stunden merklich abnimmt. Erst nach 6 Monaten begann das durchscheinende flockige Gel im geschlossenen Gefäß von oben her weiss und in Ammoniak unlöslich zu werden; in verdünnter Salzsäure blieb es noch lange löslich. Beim Erhitzen mit Ammoniak trat die für α normale „Mineralisation“ ein. Andererseits ist die Silberreaktion mit dem Formaldehyd-Entwickler unterdrückt, ebenso die künstliche Alterung durch Aceton.]

Nach allem kann man sagen, dass die Kohlendioxyd-Behandlung das α -Hydroxyd vor der spontanen Umwandlung „schützt“. Da das Gel sein Aussehen und Volumen dabei nicht geändert hat, wird man zuerst eine Adsorption von Kohlendioxyd annehmen.

Tatsächlich wird selbst Wasserstoff nicht nur von α bei der Bildung, sondern sogar von entgastem β nachträglich aufgenommen. Man erkennt das daran, dass ein mit Wasserstoff geschütteltes Produkt mit Aceton oder Alkohol eine Gasentwicklung gibt, die ausbleibt, wenn das Gas zuvor wieder abgepumpt wurde.

Andererseits ist nicht ausgeschlossen, dass von vornherein eine chemische Bindung eintritt, bei der reaktionsfähige OH-Gruppen durch Kohlensäure abgesättigt werden und dadurch ein dem Schutz organischer OH-Verbindungen durch Veresterung vergleichbarer Effekt zustande kommt. Indessen glauben wir, dass wirklich zunächst nur eine Adsorption, wenn auch eine chemisch beeinflusste,

stattfindet und zum Schutze ausreicht, da erst beim längeren Einleiten von Kohlendioxyd allmählich eine durchgreifende Veränderung eintritt: die Substanz wird weiss, bleibt zwar löslich in Salzsäure und Ammoniak, besteht aber dann offenbar aus basischem Carbonat, wie zwei Analysen zeigen:

I. CO ₂	9,87	Gesamtglühverlust	71,67	H ₂ O (Ber.)	61,80	Al ₂ O ₃	28,3%
II. „	9,58	„	71,22	„	61,64	„	28,78%

Eine höchst interessante Umbildung wurde an einem in der oben angegebenen Weise durch Einleiten von Kohlendioxyd bei der Darstellung stabilisierten α -Hydroxyd beobachtet, die im Verlauf von zwei Jahren zu einem Produkt von sehr eigentümlicher Struktur geführt hatte. Das ganze Präparat bestand aus dünnsten Häutchen, die in gleicher Grösse und in oft grosser Zahl gleichmässig aneinander gelagert waren. Der Anblick erinnerte an die Häufung von Blutkörperchen oder von Gebilden, wie sie bei manchen topochemischen Reaktionen an Schichtkrystallen (Graphitsäure, Siloxen, Quecksilberjodid, Kupferformiat) auftreten, und gibt, so wie er in Fig. 6, Taf. II, festgehalten ist den Eindruck, dass man es mit werdenden Schichtkrystallen zu tun hat. — Eine *Debye-Scherrer*-Aufnahme gab keine Linien. — Der Körper war in Ammoniak und Salzsäure noch löslich.

Durch besondere Versuche wurde festgestellt, dass auch β -, und γ -Gele Kohlendioxyd in immer noch sehr merklichem Betrage zu adsorbieren vermögen und auch beim Auswaschen mit Wasser nicht völlig davon befreit werden; sie verändern sich aber bei erschöpfender Behandlung mit Kohlendioxyd weder im Aussehen noch im Verhalten.

Für die chemische und kolloidchemische Kennzeichnung der Aluminiumhydroxyde und besonders auch ihre modellmässige Verwertung sind die geschilderten Beobachtungen von grossem Interesse. Sie bedeuten, dass bei allen drei Typen eine jedenfalls spezifische, sonstigen chemischen Vorgängen mindestens nahestehende Wechselwirkung zwischen Adsorbens und absorbiertem Stoff stattfindet, die sich abstuft und zum Teil in chemische Folgevorgänge übergehen kann. Bei dem reaktionsfähigen α nehmen letztere einen nachweisbaren Umfang an, verlaufen aber offenbar sehr langsam. Man wird jedoch annehmen können, dass die Adsorption von Anfang an auf einer chemischen Bindung an Oberflächenmolekel der Gelteilchen beruht, die man sich, um den oben gebrauchten Ausdruck zu wiederholen, als eine „adsorptive Veresterung“ von OH-Gruppen vorstellen und für die Konservierung des unbeständigen Materials verantwortlich machen kann.

3. Die $\alpha \rightarrow \gamma$ -Umwandlung.

Zur Bezeichnung eines dritten von α - und β -Hydroxyd wesentlich verschiedenen Formtypus haben wir die Benennung „ γ “-Hydroxyd von *W.* und *Kr.* übernommen, obwohl wir den Körper nur in

einem ganz anderen Sinne als dem einer einheitlichen Substanz für eine selbständige Form gelten lassen können.

Unter γ -Hydroxyd verstehen *W.* und *Kr.* ein Material, das aus β -Hydroxyd durch langes Altern entsteht, dessen gelegentliche, unmittelbare Bildung aus α unter Überschlagnung der β -Stufe sie aber immerhin für möglich halten. — Nach ihren Angaben nehmen bei der Umwandlung von β , die auf einer Hydrolyse beruhen kann, die plastischen Eigenschaften des Gels ab; „das Präparat bildet am Ende eine schöne, weisse, flockige und noch etwas plastische Masse“. Im Gegensatz zu β hat es auch die Löslichkeit in *n.* NaOH verloren; mitunter kann es mit 6-n. NH_3 noch mineralisiert werden. Die Analysen gaben oft ziemlich genau 3 Mol H_2O /1 Mol Al_2O_3 , oft aber erheblich weniger; durch Erhitzen mit Ammoniak verloren manche Präparate noch Wasser, andere blieben unverändert. Überhaupt zeigt γ -Hydroxyd unter den von *W.* und *Kr.* untersuchten Produkten die meisten Divergenzen von Fall zu Fall. Ein β -Gehalt konnte experimentell nicht festgestellt werden, ist jedoch nicht ausgeschlossen. Die Frage der Entstehungsbedingungen ist offen gelassen; „mineralisiertes α “ und „ γ “ werden aber als verschiedene Körper angesehen.

Wir beschreiben hier zunächst das entsprechende Produkt, wie es aus dem elektrolytisch erzeugten Hydroxyd hervorgeht.

Bleibt eine frische Suspension im Schüttelzylinder stehen, so beginnt nach Ablauf der Erscheinungen, die bei der $\alpha \rightarrow \beta$ -Umwandlung behandelt wurden, das glasig-durchscheinende, plastische Gel von der Oberfläche her weisslich zu werden, bis es nach einiger Zeit porzellanweiss geworden ist. Nach 8—10 Tagen sind keine weiteren Veränderungen zu beobachten; die Alkalität der Flüssigkeit war bei einem solchen Vorgang von $p_{\text{H}} = 9,3$ auf 7,9 gesunken. Durch Erhöhung des p_{H} kann man den Prozess stark beschleunigen; enthält die Lösung 0,003-n. NaOH, so hat man in 24 Stunden ein γ -Präparat.

Das γ -Gel sedimentiert nach dem Aufschütteln rasch auf ein kleines Volumen; mit verdünnter Salzsäure zerteilt es sich zu einem milchigen Sol, in dem ultramikroskopisch helleuchtende Teilchen in lebhafter Bewegung zu sehen sind, — das spezifische Kennzeichen für ein γ -Sol.

Einen Einblick in die Natur des γ -Produktes ermöglicht zunächst der Umstand, dass mit steigendem Alkaligehalt nicht nur die Bildungsgeschwindigkeit, sondern auch Sedimentationsgeschwindigkeits- und Endvolumen, sowie in Parallele damit der Dispersitätsgrad der Zerteilung mit Salzsäure stetig variiert werden können.

Mit der Eigenalkalität der Bildungsflüssigkeit erhält man ein hochdisperses Produkt mit submikroskopischen Teilchen, bei Alkalizusatz wachsen diese in die mikroskopische Sichtbarkeit. Ein instruktiver Versuch wird durch Fig. 7, Tafel II, vor Augen gestellt, für welchen gleiche Mengen frischer α -Suspension in Messröhren auf verschiedene Alkalität gebracht und mehrere Tage beobachtet wurden.

	1	2	3	4	5
NaOH:	0,001-n.	0,00125-n.	0,0025-n.	0,005-n.	0,01-n.
Sedimentations-					
Endvolumen:	13,3	11,0	7,9	5,4	3,7 cm ³

Mit wachsender Bildungsgeschwindigkeit (steigender Alkalität) verringert sich das Volumen; die mikroskopische Untersuchung zeigte eine zunehmende Teilchengrösse mit abnehmendem Volumen: Bei 1000-facher Vergrößerung wurden in 1 und 2 keine Teilchen, bei 3 solche schon mit bestimmter Form wahrgenommen; bei 4 und 5 war dies bereits bei 200-facher Vergrößerung der Fall. Die merkwürdige Tatsache, dass diesen Individuen eine bestimmte Gestalt zukommt, sie also Somatoide sind, bildet den Gegenstand eines besonderen Teiles unserer Arbeit.

Beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure werden von 1 nach 5 zunehmend gröbere Verteilungen erhalten; die ersten fallen noch in das Gebiet kolloider Systeme, weiterhin hat man Flüssigkeiten, an denen eine Trennung durch feinporige Glasfilter vorgenommen werden kann. In den Filtraten wird mit SO_4'' β -Gel gefällt; der Rückstand ist in der Kälte selbst in starker Salzsäure unlöslich, lässt sich aber beim Auswaschen zu relativ beständigen, zweifellos hydrophoben Suspensionen aufschlämmen.

Analysen von derartig vorbereiteten, mit Aceton getrockneten Präparaten ergaben:

I. 50,6	II. 49,8	III. 53,2	% H ₂ O
2,87	2,81	3,01	Mol H ₂ O/Al ₂ O ₃

Ein nicht mit verdünnter Salzsäure vorbehandeltes γ lieferte einen geringeren Wassergehalt:

$$\text{IV. } 42,1\% \text{ H}_2\text{O} = 2,39 \text{ Mol. H}_2\text{O/Al}_2\text{O}_3$$

Debye-Scherrer-Aufnahmen an Material nach der Salzsäure-Behandlung gaben ein Spektrum, das wir nachträglich mit dem von *Fricke* beschriebenen des Bayerit identifizieren konnten.

Alle diese Tatsachen führen dahin, dass ein typisches „ γ “-Produkt wohl als ein bestimmter und charakteristischer Körper aufgefasst werden kann, dass es aber ein System aus dispersem Bayerit in kolloidem β -Hydroxyd darstellt.

Dies wird durch sein Verhalten im Potentialgefälle bestätigt. Ein γ -Produkt bewegt sich, im U-Rohr mit Wasser überschichtet, langsam zur Kathode, aber unter sichtbarer Entmischung: im Kathodenschenkel sammelt sich über dem ursprünglichen Niveau durchscheinendes β -Gel, im Anodenschenkel bleibt der weisse Bestandteil zurück, der sich in der Masse, als β abwandert, zu einem Zapfen zusammenschiebt. Mit verdünnter Salzsäure behandeltes Material, in Wasser aufgeschlämmt, wandert nicht, sondern setzt sich langsam ganz gleichmässig ab, unbekümmert um das Feld.

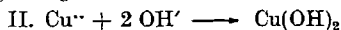
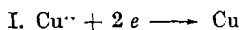
Der elektrischen Indifferenz und der Reaktionsträgheit gegen Säuren etc. entspricht, dass ein beschleunigt (durch 0,003-n. NaOH) erzeugtes γ Alizarin nicht mehr adsorbiert. Wo doch eine Anfärbung einzutreten scheint, zeigt die mikroskopische Untersuchung grobteiliger Präparate, dass nur das kolloidisierbare β -Gelmaterial Farbstoff annimmt. Ebenso sind ausgewaschene Kalium-

nitrat- γ -Präparate dem Silbernitrat-Formaldehydgemisch gegenüber wirkungslos.

Als System aus zwei chemisch einander nahe stehenden, kolloid-chemisch aber verschiedenartigen Substanzen kann das γ -Aluminiumhydroxyd schon, wenn man sich nur an einfache anorganische Körper hält, mancherlei Objekten an die Seite gestellt werden, die in gewissem Sinne „Individuen“ sind, weil sie als ganze durch besondere Eigentümlichkeiten auffallen, aber ebenfalls aus mehreren nach Zusammensetzung und Formeigenschaften voneinander abhängigen Stoffarten bestehen.

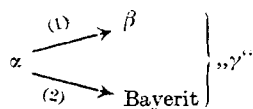
So ist z. B. das braune, flockige Produkt der spontanen Umwandlung von Kupfer-(II)hydroxyd, das bei gewöhnlicher Temperatur einen ziemlich stationären Zustand annimmt und daher in der Literatur mehrfach als ein bestimmtes Hydrat ($3-4 \text{ CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$) geschrieben wird, auch dem Wesen nach dem γ -Aluminiumhydroxyd nahe vergleichbar: durch amphotere Wasser-Abspaltung entsteht aus hydrophilem $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Gel disperses, hydrophobes CuO , das in nicht umgewandeltem Hydroxyd zerteilt bleibt und durch letzteres kolloidierbar wird. — Ein entsprechendes Gebilde kann auch aus $\text{Cu}(\text{OH})_2$ und Cu_2O erhalten werden¹⁾.

Wird der Nachdruck auf den selbständigen Formtypus gelegt, so bietet sich als Vergleichsbeispiel das sog. „schwarze Kupfer“, das bei der Elektrolyse unter bestimmten Bedingungen als Produkt aus zwei zwangsläufig miteinander verbundenen Vorgängen,



entsteht²⁾. Ihm kann wiederum das sogenannte „allotrope“ Kupfer von *Schützenberger*, bzw. „Acetat“-Kupfer von *Benedicks* angeschlossen werden³⁾.

Das Gemeinsame dieser Objekte liegt darin, dass chemisch uneinheitliche, aber durch einen bestimmten Eigenschaftenkomplex Beachtung fordernde Körper aus zwei einander parallel laufenden oder sich folgenden und miteinander verbundenen Reaktionen hervorgehen. So bildet sich auch das γ -Aluminiumhydroxyd als spezifisches Produkt zweier am gleichen Ursprung ansetzenden, gegenseitig sich beeinflussenden Umwandlungsprozesse, die mit verschiedener Geschwindigkeit verlaufen und morphologisch verschiedenes Material liefern:



Wird die Reaktion (1) beschleunigt, (durch wasserentziehende Mittel), so wird die Reaktion (2) unterdrückt und γ -Bildung bleibt aus; bei Beschleunigung von (2) (durch OH^-) entsteht grobteiliges γ , reich an Bayerit in Gestalt von Somatoiden.

Über den Mechanismus der γ -Bildung gaben Beobachtungen über Sonderungsprozesse in $\{\alpha/\beta\}$ Mischkörpern einige Aufschlüsse.

¹⁾ *Kohlschütter und Tüscher*, Z. anorg. Ch. 111, 193 (1920).

²⁾ *Kohlschütter*, Z. El. Ch. 30, 164 (1924).

³⁾ *F. Schatzmann*, Diss. Bern. 1928.

Überlässt man ein frisches α nicht, wie oben beschrieben, in einem schmalen Zylinder, wo das aufsteigende Umwandlungsprodukt einen zusammenhängenden, die Flüssigkeit abschliessenden Pfropfen bildet, sondern in weiteren Gefässen sich selbst, so sammelt sich das Gel in Gestalt einer grossen Linse an der Oberfläche und es trennen sich von ihr 1—2 cm dicke Schichten von verschiedenartiger kolloider Beschaffenheit und Konsistenz ab. Die Erscheinungen waren in grösseren halbkugeligen Schalen am besten zu beobachten.

Bei einem solchen Versuch wurde das Gelmaterial nach 14-stündigem Stehen schichtenweise auf seinen α - und β -Gehalt untersucht, indem die unterscheidbaren Teile mit einer Hebervorrichtung abgesogen wurden. Ihre quantitative Trennung war so nicht zu erreichen; doch genügte das Verfahren, um ganz beträchtliche Unterschiede in der Zusammensetzung der einzelnen Schichten zu zeigen; die tatsächlichen Unterschiede sind noch grösser als die folgenden Zahlen zeigen.

Zur Bestimmung von α und β wurde in einer Portion der Gesamtgehalt ermittelt, eine zweite mit 0,5-n. NH_3 behandelt, der gelöste Teil (α) und der Rückstand (β) als Al_2O_3 gewogen:

- I. Oberste leichtbewegliche Schicht von lockerem Hydroxyd, die von den bei der Umwandlung auftretenden Gasblasen leicht passiert wird: löslich 60,0, unlöslich 38,7%.
- II. Zähflüssige Linse: löslich 28,3, unlöslich 73,0%.
- III. Düninflüssige Schicht unter der Linse: löslich 27,4, unlöslich 70,8%.

Hiermit wird wenigstens qualitativ bewiesen, dass bei der $\alpha \rightarrow \gamma$ -Umwandlung, sobald eine grössere Menge β entstanden ist, aus der Gelmasse durch Synärese ein α -reicher, leichtbeweglicher Teil und ein β -reicher, zäher, zusammenhängender Teil abgesondert wird.

Im ersteren belebt sich die β -Bildung, welche, wenn α und β bei der Umwandlung durchmischt bleiben, mit abnehmender α -Menge praktisch zum Stillstand kommt, aufs neue und der Sonderungsprozess tritt abermals ein, sofern nicht schon vorher in ihm die γ -Bildung das vorhandene α -Material aufzeliert.

Diese Vorgänge sind von grosser Bedeutung für die Somatoid-Bildung, denn derselbe Sonderungsprozess, der hier an grossen zusammenhängenden Massen beobachtet wird, kommt in kleinen beschränkten Räumen innerhalb der Gele zustande, wenn diese auf irgendeine Weise zusammengedrängt gehalten werden und die Massentrennung nicht durch die experimentellen Bedingungen erleichtert wird; zum mindesten kommt es ganz auf die Geschwindigkeit der β -Bildung an, ob eine makroskopische Schichtentrennung erfolgt oder α und β sich nur in Geltröpfchen sondern.

Produkte, die nach der obigen Umschreibung als „ γ “ zu betrachten sind, treten unter scheinbar sehr verschiedenen Umständen

auf. Von solchen Bildungsweisen wurde die Entstehung beim Stehen von α mit einer zur völligen Auflösung nicht ausreichenden Ammoniak-Lösung und von β mit verdünnter Natronlauge erwähnt; auf andere, speziell die Abscheidung aus einer ammoniakalischen Lösung von α , die sehr instruktiv verläuft, kommen wir im zweiten Teil dieser Arbeit in anderem Zusammenhange zurück. Fast immer lässt sich die γ -Bildung nachweisbar auf dieselben prinzipiellen Bedingungen zurückführen, die hier ausführlich geschildert wurden.

Vielfach sind Somatoide, also bestimmt gestaltete Individuen von Bayerit, als sehr charakteristisches Merkmal für das Vorliegen von „ γ “ erkennbar. Sie können sich der Grösse nach von mikroskopisch sichtbaren Körperchen bis zu submikroskopischen Teilchen abstufen, so dass ein γ -Hydroxyd zu einem erst ultramikroskopisch uneinheitlichen Gebilde wird. Im gröber dispersen Material, zu dem die Beschleunigung der Bayeritbildung aus α führt, werden die Somatoide selbst das eigentlich Bezeichnende der γ -Form, aber der zweite Bestandteil des Gesamtsystems, β -Hydroxyd, spielt auch bei ihrer Entwicklung wesentlich mit.

4. Einfluss der Bildungsgeschwindigkeit und des Dispersitätsgrades auf die Eigenschaften von α -, β -, γ -Hydroxyd.

Die elektrochemische Darstellungsmethode bietet den Vorteil, dass die Zustandseigenschaften des Fällungsproduktes durch Abwandlung gewisser Faktoren übersichtlich und reproduzierbar variiert werden können. Wir führen hier einige Versuche über den Einfluss der Stromdichte und die Folgen ihrer Änderung an.

Die Produkte α , β , γ stellen nach ihrem genetischen Zusammenhang eine Reihe „substituierter“ Bildungsformen dar, die durch topochemische Reaktion, d. h. ohne molekulare Aufteilung, aus einem Grundkörper hervorgehen. Wird dieser Grundkörper durch systematische Änderung seiner Bildungsbedingungen mit Hilfe derselben Reaktion hergestellt, so erhält man Produkte gleicher chemischer, aber verschiedener morphologischer Beschaffenheit, die als „Formhomologe“ zusammengefasst werden können¹⁾.

Durch Variation der Bildungsgeschwindigkeit, d. h. experimentell der Stromdichte, gelingt es, eine Körperreihe zu erhalten, die dem Begriff der Formhomologie entspricht und aus der durch Substitution der chemischen Eigenschaften korrespondierende Produkte entstehen können.

Die Produkte unterscheiden sich vor allem durch Art und Grad ihrer Dispersität, die sich z. B. an der Geschwindigkeit und dem Endvolumen der Sedimentation beurteilen lassen.

Die Verhältnisse wurden schon mit *Böschenstein*²⁾ und mit *Sedelinovich*¹⁾ ausführlich studiert und von uns für die Aluminiumhydroxyde nochmals eingehend bestätigt.

Sozusagen auf einen Blick übersieht man das Wesentliche in Fig. 8, Tafel II, nach einem Versuch, dem folgende Daten zugrunde liegen:

¹⁾ Über diese Begriffe vgl. Z. El. Ch. **29**, 30 (1923).

²⁾ l. c.

Unter sonst gleichen Bedingungen wurde α -Hydroxyd mit wechselnder Stromdichte hergestellt:

D_A : I 0,01 II 0,05 III 0,1 Amp/cm²

Die Produkte wurden mit Kohlendioxyd durch kurzes Einleiten in der oben beschriebenen Weise konserviert und in 9 Sedimentationsröhren gegeben. Das Material in 3 Röhren wurde als solches aufbewahrt, in 3 anderen durch Erhitzen auf 80° während vier Stunden in β verwandelt, in den 3 letzten mit 0,005-n. NaOH der freiwilligen Umwandlung in γ überlassen.

Die Sedimentationsgeschwindigkeit der aufgeschüttelten Proben stufte sich, wie übrigens auch die Ausflusszeit, regelmässig von α zu β zu γ und für jedes wieder von I zu II zu III ab. Entsprechend verschob sich das Endvolumen, das auf dem Bilde festgehalten ist.

Man sieht deutlich, dass die dem α „substituierten“ Bildungsformen von β und γ bei I, II, III korrespondieren; die Umwandlungsprodukte des Gels bleiben vom Dispersitätsgrade der Muttersubstanz abhängig.

Diese Erscheinung ist zugleich der Beweis, dass die Veränderung von α topochemisch an den Gel-Mizellen verläuft, da sich die Unterschiede stärker verwischen würden, wenn der Vorgang über die Lösung ginge. Infolgedessen müssen auch andere Reaktionen unter die besonderen topochemischen Bedingungen treten, die durch ihre Bindung an die Mizellen gegeben sind, sobald nicht blosse Auflösung stattfindet.

Mit der Bildungsgeschwindigkeit ändert sich die morphologische Struktur, aber nicht der chemische Charakter des Gels. Wie die Produkte höherer Stromdichte schneller sedimentieren, und ein kleineres Endvolumen geben, so lassen sie sich auch auf dem Filter leichter auswaschen. Dagegen ist bei ihnen die Silber-Ausscheidung aus dem „Entwickler“ verlangsamt, während die γ -Bildung beim Stehen etwas beschleunigt ist.

Dass diese Differenzen nur die Folge der Teilchenstruktur und nicht einer chemischen Umwandlung sind, ergibt sich aus der gleichen Löslichkeit in Ammoniak.

In Ammoniak löslich waren von gleichen Mengen frischer Gele, bei

	I. ($D_A = 0,01$ Amp/cm ²)	III. ($D_A = 0,1$ Amp/cm ²)
1.	0,0020	0,0021 g Al ₂ O ₃
2. (in der 4-fachen Menge)	0,0087	0,0090 g „

Die Löslichkeit ist also praktisch gleich.

Die Silber-Ausscheidung nach 2 Stunden betrug bei:

	I.	II.	III.
α	0,0055	0,0040	0,0035 g Ag
β	0,0016	0,0014	0,0012 g „

Unterschiede sind bei α deutlich, bei β nicht mehr ausgeprägt; sie drücken sich wieder unmittelbar erfassbar in Zustand und Farbe der Silberkörper aus.

Alle Unterschiede werden erklärlich durch die Vorstellung, dass mit wachsender Bildungsgeschwindigkeit die konstituierenden Teilchen kleiner und kompakter, und infolgedessen im Gelkörper dichter und mit engeren Zwischenräumen zusammengelagert auftreten, wodurch ihre Zugänglichkeit für Reagenzien von aussen (Silber-Reaktion) und ihre Umwandlungsfähigkeit im Innern (beschleunigte γ -Bildung) beeinflusst wird.

D.¶ Potentiometrische Messungen.

(Beutler)

Das Studium der in den vorausgehenden Abschnitten behandelten Formen war von Anfang an von p_H -Messungen an Suspensionen und kolloiden Zerteilungen der Ausgangs- und Umwandlungsprodukte begleitet, weil wir hofften, so den Unterschieden im Verhalten eine zahlenmässige Basis geben zu können, die zugleich unmittelbar auf den chemischen Charakter zurückgeht. Tatsächlich wurden für die einzelnen Produkte in ganz unabhängigen Versuchen mit guter Übereinstimmung für α , β , γ charakteristische Zahlen gefunden. Die Resultate kamen aber mit anderen, teilweise erst in den nachfolgenden Abschnitten angeführten Tatsachen in Widerspruch, so dass die Verhältnisse nochmals im Zusammenhang speziell für α und β untersucht wurden. — Für γ -Produkte, bzw die daraus isolierbaren krystallinen Bestandteile, waren die Resultate von vornherein eindeutig: eine nachweisbare Abweichung von der Neutralität konnte nicht festgestellt werden; das p_H lag stets dicht bei 7, bzw. dem Werte für Wasser und reine Salzlösung, wie es auch ihrer Indifferenz im elektrischen Felde entspricht.

Die Messungen wurden mit der Wasserstoffelektrode unter sorgsamer Anpassung der Apparatur und ihrer Handhabung an den Charakter des Messobjektes ausgeführt. Besondere Beachtung beanspruchte die Platinierung der Elektrode; in reinem Wasser einerseits, in Elektrolytlösungen anderseits musste die Beschaffenheit der Platinauflage je nach der Leitfähigkeit der Suspension eine andere sein.

Die Schwierigkeiten waren vor allem wegen der teilweise langen Einstellungszeiten nicht gering. Immerhin konnte durch kleine Kunstgriffe und hinreichend häufige Wiederholung der Messung an der gleichen Substanz eine Genauigkeit von 5 Millivolt erzielt werden, was in den in Frage kommenden Gebieten $\pm 0,02$ an der p_H -Zahl ausmacht.

1. p_H -Messungen in der Bildungsflüssigkeit.

Die Produkte besonders sorgfältiger Darstellungsoperationen wurden zunächst direkt in der Elektrolytlösung gemessen unter Beobachtung der zeitlichen Veränderung des p_H sowie der morphologischen und chemischen Eigenschaften; zugleich wurde die Wirkung einer Erhitzung auf 100° festgestellt.

Frühere Messungen waren z. T. an Material ausgeführt worden, bei dessen Herstellung dem Elektrolyten Ammoniumchlorid zugesetzt oder Kohlendioxyd eingeleitet wurde (s. oben); hiermit sollte die „Lebensdauer“ von α -Hydroxyd verlängert werden, und das war gerade bei diesen Messungen erwünscht, weil die Reinigung eines Produktes immerhin Zeiten erforderte, in denen schon eine merkliche spontane Veränderung vor sich gehen konnte. Infolgedessen wurden hier ebenfalls drei verschiedene Produkte untersucht:

- I. Elektrolyt: 0,25-n. NaCl, 0,1-n. NH_4Cl
 II. „ 0,25-n. NaCl, während der Elektrolyse langsam CO_2 eingeleitet
 III. „ 0,25-n. NaCl

Messergebnisse.

	nach der Dar- stellung	nach 1 Tag	nach 3 Tagen	nach 5 Tagen	3 ^h 100°	3 + 5 ^h 100°
I. (NH_4Cl) p_{H}	8,24	7,94	7,84	7,71	7,57	7,30
II. (CO_2) „	7,40	7,12	7,08	7,01	7,22	7,22
III. „	9,34	8,62	8,62	8,49	8,29	8,30

Das nach der Darstellung bläulich-weiße flockige Gel I (NH_4Cl) sass am zweiten Tage als zusammenhängender glasig-klebriger Klumpen, von Gasblasen durchsetzt, an der Oberfläche der Flüssigkeit; 0,05-n. HCl löste nur teilweise, es war also viel β vorhanden. Nach acht Tagen war noch nichts von γ -Umwandlung zu bemerken. Beim Erhitzen erfolgte nach drei Stunden teilweise, nach weiteren fünf Stunden vollständige β -Bildung.

II (CO_2) hatte frisch einen gelblich-weißen Stich, wie er sonst erst bei ausgiebigerer Einwirkung von Kohlendioxyd aufzutreten pflegt, glich aber sonst gewöhnlichem α ; beim Altern zeigten sich weder Gasblasen noch sonstige Veränderungen; beim Erhitzen entstand normales β .

III verhielt sich zunächst wie I, doch begann nach sechs Tagen die γ -Umwandlung. Dreistündiges Erhitzen genügte zur vollständigen β -Bildung.

Ein analoges Produkt (III) gab, über anderthalb Monate beobachtet, folgende Daten:

Nach der Darstellung	1 Tag	40 Tage
$p_{\text{H}} = 9,19$ (flockiges, bläuliches Gel : α)	8,24 (Von Blasen durchsetztes zusammenhängendes β -Gel)	7,95 (Disperses γ)

2. p_{H} -Messungen an ausgewaschenen Produkten.

Die gleichen Produkte wie unter 1. wurden möglichst beschleunigt unter Zentrifugieren mit Leitfähigkeitswasser während 2 Stunden ausgewaschen. Das Waschwasser reagierte zuletzt völlig neutral.

Messergebnisse.

	Nach 2-stünd. Auswaschen	Erhitzt zu β (unausgewaschen)		β (ausge- waschen)	Im Elektrolyten zu β erhitzt (ausgewaschen)
I. (NH_4Cl)	$p_{\text{H}} = 6,85$	6,11		6,87	7,00
II. (CO_2)	6,63	6,11			6,95
		nach 2 Tagen	nach 6 Tagen	nach 16 Tagen	Erhitzt zu β
III.	7,88	7,46	7,33	7,27	7,03

Die Zahlen bestätigten frühere Messungen (*Berlin*), nach denen ein mit Kohlendioxyd oder Ammoniumchlorid „stabilisiertes“ α bis zu $p_{\text{H}} = 6,6$, also bis zu schwachsaurer Reaktion ausgewaschen werden konnte. — Andererseits waren früher für gereinigtes „natürliches“ β p_{H} -Werte bis 7,8 gefunden worden, wiederum insofern in guter Übereinstimmung mit den neuen Daten, als das α aus der bei seiner Entstehung schwach alkalisch gewordenen Kochsalz-Lösung, vom Elektrolyten befreit, p_{H} 7,88 ergab und bei weiterer natürlicher Umwandlung auf der positiven Seite blieb. Das „künstliche“, durch Erhitzen gebildete β liess sich bis fast zur Neutralität auswaschen.

Es lag damals nahe, den Unterschied zwischen α und β in der schwachsauren Natur des ersteren (für die auch die Ammoniak-Löslichkeit zu sprechen schien), der schwachbasischen des letzteren zu sehen. — Die Versuche, bei denen „saure“ α -Produkte durch Erhitzen in β verwandelt und vor der Messung nicht mehr gereinigt wurden, zeigen, dass dies nicht zutrifft, da solche Suspensionen ein $p_{\text{H}} = 6,11$ gaben, während β -Gele aus dem zusatzfreien Natriumchlorid-Elektrolyten leicht bis nahe zur Neutralität ausgewaschen werden können. Wurden die ersteren nach dem Erhitzen nochmals gereinigt, so stieg das p_{H} bis 6,87, ein Zeichen, dass der sauer reagierende Bestandteil nunmehr leichter entfernbar war. Hiermit ist im Einklang, dass die Leitfähigkeit der Flüssigkeit nach dem Erhitzen der sauren Gele merklich stieg.

Aus allem geht hervor, dass, je nachdem man von einem schwachsauren oder schwachbasischen Bildungsmedium herkommt, „saure“, bzw. „basische“ α -Gele erhalten werden. Die Eigenschaften kommen offenbar zustande durch Aufnahme sehr kleiner Mengen von Bestandteilen aus den Elektrolyten, und zwar macht die sehr langsame chemische Veränderung, die an derartigen Produkten nach längeren Zeiten unter Umständen beobachtet werden kann (vgl. α/CO_2), wahrscheinlich, dass die Fremdstoffe durch eine „adsorptive chemische Reaktion“ festgelegt werden. Die fremden Bestandteile lassen sich entfernen, aber nur bei gleichzeitiger chemischer und morphologischer Umwandlung; die „gereinigten“ Produkte sind dann schon kein α mehr!

Es erscheint daher angemessen, die verschiedenen Produkte als Individuen in der Eigenart hinzunehmen, die durch die Bedingungen des Bildungsprozesses bestimmt wird; sie liegt in feineren Differenzen, für welche sich die chemische und die morphologische Grundlage nicht trennen lassen. Die Abänderung der Bildungsbedingungen, welche solche Verschiedenartigkeit hervorbringt, kann scheinbar unbedeutend sein, aber ihre Auswirkung ist unter Umständen recht beträchtlich, wie sich z. B. in der Verzögerung der Umwandlung oder der Unterdrückung der Silberreaktion zeigt¹⁾.

Diese Verhältnisse spielen eine Rolle bei Erscheinungen, die im zweiten und dritten Teile unserer Arbeit untersucht werden.

Dort wird gezeigt, dass die α , β , γ -Produkte „Typen“ sind, die auch aus anderen Bildungsvorgängen mit den wesentlichen chemisch-morphologischen Zügen, die hier geschildert wurden, hervorgehen, aber auch, dass sie durch die Bildungsweisen und Darstellungsprozesse individuelle Eigentümlichkeiten annehmen, die ihren Charakter stark verändern können, wenn die eigentlichen und ursprünglichen Zustände sowie feinere Unterschiede beachtet werden. Auch letztere sind nicht rein chemisch und nicht rein morphologisch, sondern beides zugleich und in gegenseitiger Abhängigkeit. Eingriffe, z. B. zwecks „Reinigung“ usw., verschieben die Eigenart der ganzen Gebilde, und hierin äussert sich ihre „Struktur“ oder ihre „Gestalt“, diese Ausdrücke in dem prägnanten Sinne gebraucht, der ihnen in der Einleitung beigelegt wurde.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

Die Einwirkung von Ozon auf Benzoesäure und Phenyl-fettsäuren

von H. Rupe und H. Hirschmann.

(10. XI. 30.)

Bei Versuchen, die Konstitution eines ungesättigten Ketones aus der Reihe des Benzal-acetons aufzuklären, sollte der fragliche Körper mit Ozon oxydiert werden, um auf diese Weise die Lage der Doppelbindung feststellen zu können. Wir erwarteten, als Oxydationsprodukt Phenyl-essigsäure zu finden, wir erhielten aber nur etwas Benzoesäure. Deshalb wurde untersucht, wie sich denn

¹⁾ Die hier in Erscheinung tretenden Eigentümlichkeiten lassen sich in systematischer Hinsicht denen an die Seite stellen, die nach den schönen Arbeiten von Lottermoser, Fajans u. a. bei Silberbromid-Gelen gefunden werden, je nachdem sie „Br“- oder „Ag“-Körper“ sind, so verschieden der Mechanismus der Vorgänge erscheinen kann.

Es erscheint daher angemessen, die verschiedenen Produkte als Individuen in der Eigenart hinzunehmen, die durch die Bedingungen des Bildungsprozesses bestimmt wird; sie liegt in feineren Differenzen, für welche sich die chemische und die morphologische Grundlage nicht trennen lassen. Die Abänderung der Bildungsbedingungen, welche solche Verschiedenartigkeit hervorbringt, kann scheinbar unbedeutend sein, aber ihre Auswirkung ist unter Umständen recht beträchtlich, wie sich z. B. in der Verzögerung der Umwandlung oder der Unterdrückung der Silberreaktion zeigt¹⁾.

Diese Verhältnisse spielen eine Rolle bei Erscheinungen, die im zweiten und dritten Teile unserer Arbeit untersucht werden.

Dort wird gezeigt, dass die α , β , γ -Produkte „Typen“ sind, die auch aus anderen Bildungsvorgängen mit den wesentlichen chemisch-morphologischen Zügen, die hier geschildert wurden, hervorgehen, aber auch, dass sie durch die Bildungsweisen und Darstellungsprozesse individuelle Eigentümlichkeiten annehmen, die ihren Charakter stark verändern können, wenn die eigentlichen und ursprünglichen Zustände sowie feinere Unterschiede beachtet werden. Auch letztere sind nicht rein chemisch und nicht rein morphologisch, sondern beides zugleich und in gegenseitiger Abhängigkeit. Eingriffe, z. B. zwecks „Reinigung“ usw., verschieben die Eigenart der ganzen Gebilde, und hierin äussert sich ihre „Struktur“ oder ihre „Gestalt“, diese Ausdrücke in dem prägnanten Sinne gebraucht, der ihnen in der Einleitung beigelegt wurde.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

Die Einwirkung von Ozon auf Benzoesäure und Phenyl-fettsäuren

von H. Rupe und H. Hirschmann.

(10. XI. 30.)

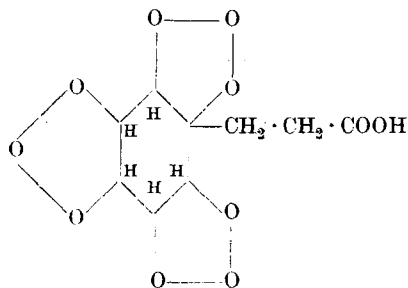
Bei Versuchen, die Konstitution eines ungesättigten Ketones aus der Reihe des Benzal-acetons aufzuklären, sollte der fragliche Körper mit Ozon oxydiert werden, um auf diese Weise die Lage der Doppelbindung feststellen zu können. Wir erwarteten, als Oxydationsprodukt Phenyl-essigsäure zu finden, wir erhielten aber nur etwas Benzoesäure. Deshalb wurde untersucht, wie sich denn

¹⁾ Die hier in Erscheinung tretenden Eigentümlichkeiten lassen sich in systematischer Hinsicht denen an die Seite stellen, die nach den schönen Arbeiten von Lottermoser, Fajans u. a. bei Silberbromid-Gelen gefunden werden, je nachdem sie „Br“- oder „Ag“-Körper“ sind, so verschieden der Mechanismus der Vorgänge erscheinen kann.

eigentlich Phenyl-essigsäure gegenüber Ozon verhält. Beim ersten Versuch wurde aber die Säure grösstenteils unverändert zurück-erhalten. Dies stand jedoch im Widerspruch zu einer früheren Angabe von *Rupe* und *Iselin*¹⁾ wonach Phenyl-essigsäure bei der Ozonisation vollständig zerstört werden kann. Um diesen Wider-spruch aufzuklären, studierten wir die Ozonisation der Phenyl-essigsäure aufs neue. Wir fanden, dass die frühere Angabe richtig ist, dass bei genügend langer Behandlung mit genügend ozonisiertem Sauerstoff tatsächlich die Phenyl-essigsäure weitgehend, ja voll-ständig aufoxydiert werden kann. Bei den oben genannten neuen Versuchen wurde anfangs ein Ozon verwendet, welches viel zu wenig konzentriert war, ausserdem wurde nicht lange genug oxydiert.

Rupe und *Iselin* haben seiner Zeit die Oxydationsprodukte nicht näher untersucht. Wir haben jetzt, um über diese eigentümliche Reaktion ins Klare zu kommen, ausser Phenyl-essigsäure auch noch Benzoesäure und Hydrozimtsäure durchozonisiert.

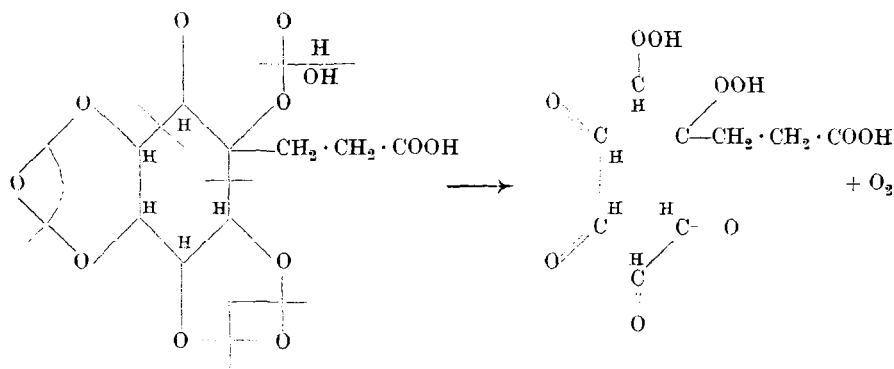
Es war die Hydrozimtsäure, deren Oxydation uns zuerst Anhaltspunkte gab über das Wesen dieser oxydativen Aufspaltung. Ein genaues Studium der Oxydationsprodukte — unsere Methodik mag im experimentellen Teil nachgesehen werden — lieferte drei wohldefinierte Körper: 1. Ameisensäure, 2. Glyoxal, das mit Hilfe seines charakteristischen Semicarbazones stets nachgewiesen wurde, und 3. Bernsteinsäure, welche durch Überführung in ihr Anhydrid genau charakterisiert werden konnte. Entstanden sind diese Körper durch Zersetzung des primär gebildeten Ozonides mit Wasser, während in dem als Lösungsmittel bei der Ozonisation verwandten Tetrachlorkohlenstoff kleine Mengen der unveränderten Hydro-zimtsäure zurückgewonnen wurden. Das Ozonid selbst wurde als ein weisser, flockiger Niederschlag von bei gewöhnlicher Temperatur schmieriger Beschaffenheit erhalten. Diese Spaltprodukte erlaubten uns nun den Vorgang folgendermassen zu formulieren: Zuerst ent-steht das Triozonid der Hydrozimtsäure:



welches durch Wasser aufgespalten wird in 2 Mol Glyoxal, 1 Mol Ameisensäure, 1 Mol Bernsteinsäure und 1 Mol O₂. Hier muss noch

¹⁾ *Rupe* und *Iselin*. B. 49, 25 (1916).

bemerkt werden, dass die Ausbeute an diesen Körpern nur sehr klein ist, weil zweifellos ein grosser Teil der ursprünglichen Hydrozimtsäure vollkommen verbrannt wird. Aus den Spaltprodukten lässt sich nun der Vorgang der Ozonisation folgendermassen erklären:



Nun studierten wir die Ozonisation der Phenyl-essigsäure, bei der wir wiederum Glyoxal und Ameisensäure erhielten. Daneben entstand Malonsäure. Die letztere konnte durch Überführung in Cinnamal-malonsäure genau identifiziert werden. Die Menge der unveränderten Phenyl-essigsäure war je nach der Einwirkungsdauer verschieden. Bei lange andauernder Ozonisation betrug die Menge der zurückgewonnenen Phenyl-essigsäure kaum 1 g aus 10 g. Das Ozonid selbst bildet eine weisse, feste Substanz, die nicht mehr so beständig ist wie das Hydrozimtsäure-ozonid, sondern gelegentlich unter schwacher Verpuffung explodierte.

Die Bildung dieser Spaltkörper lässt sich ganz analog formulieren wie das für die Entstehung der Zersetzungsprodukte des Ozonids der Hydrozimtsäure geschah. An Stelle der Bernsteinsäure musste hier das nächst niedere Homologe, die Malonsäure entstehen.

Am meisten interessierte uns nun das Verhalten der Benzoesäure bei der energischen Einwirkung von Ozon. Die Ausbeute an Ozonid war hier die grösste. Der Körper konnte verhältnismässig leicht als weisse, krystalline Masse isoliert werden, aber es ist das unbeständigste von allen drei Ozoniden, indem es am leichtesten verpuffte.

Die Oxydationsprodukte waren hier Glyoxal, Ameisensäure und Oxalsäure, welche letztere durch die Eigenschaften des Calciumsalzes festgestellt werden konnte.

Benzoessäure ist gegen die Einwirkung von Ozon am beständigsten, da hier bei allen Versuchen noch erhebliche Mengen der unveränderten Säure zurückerhalten wurden (siehe Tabelle am Schluss).

Diese Versuche zeigen, dass die Phenyl-fettsäuren durch Ozon bei längerer energischer Einwirkung wahrscheinlich vollständig aufoxydiert werden, während Benzoesäure selbst, wie bemerkt, beständiger ist. In allen Fällen entsteht aber ein Ozonid des Benzolringes, von dem ein Kohlenstoffatom bei der Zersetzung mit Wasser dazu benützt wird, um eine Carboxylgruppe zu bilden, denn so ist die Bildung der drei aliphatischen Dicarbonsäuren, der Oxalsäure, der Malonsäure und der Bernsteinsäure einfach zu erklären.

Man kann vermuten, dass die höhermolekularen Homologen der Phenyl-essigsäure sich ebenso verhalten, dass z. B. aus Phenylbuttersäure Glutarsäure entstehen würde, aus Phenyl-valeriansäure Adipinsäure.

Experimenteller Teil.

Phenyl-essigsäure.

1. Versuch: 10 g Phenyl-essigsäure wurden in 100 cm³ Tetrachlorkohlenstoff unter Eiskühlung 8 Stunden lang mit 10—12-proz. Ozon behandelt¹⁾. Nach dem Stehen des verschlossenen Gefässes über Nacht unter Eiskühlung wurde das ausgeschiedene Ozonid, das von campherartiger Beschaffenheit war, nach dem Abnutschen in einer Porzellanschale in den Exsikkator gestellt. Nach kaum 10 Minuten zersetzte sich das Ozonid ohne äusseren Anlass unter heissender Rauchentwicklung und Hinterlassung einer schwarzbraunen, schmierigen, verharzten Masse. Aus der Tetrachlorkohlenstofflösung konnten 4 g unverbrauchte Phenyl-essigsäure isoliert werden.

Beim 2. Versuch wurde unter Einhaltung derselben Mengenverhältnisse und Bedingungen während 24 Stunden ozonisiert. Das Ozonid wurde nach dem Abnutschen mit eiskaltem, absolutem Äther gewaschen und sodann mit Wasser auf dem Wasserbade zersetzt. Die klare Lösung wurde mit 3 g Semicarbazid-chlorhydrat und der äquivalenten Menge Kaliumacetat versetzt; nach kurzer Zeit trübte sich die Lösung und nach einigen Stunden hatte sich das Di-semicarbazon des Glyoxals als gelber, in allen organischen Lösungsmitteln unlöslicher Niederschlag abgesetzt²⁾.

Der Körper hatte alle die von *Harries*³⁾ angegebenen Eigenschaften, er zersetzte sich beim Erhitzen über 300° ohne zu schmelzen. Die Ausbeute betrug 1,1 g.

¹⁾ Den Ozongehalt bestimmten wir nach der Vorschrift in *Treadwell's Analytische Chemie II* (1919), S. 576, 577. Die Methode ist nicht absolut genau, genügte aber für unsere Zwecke vollkommen.

²⁾ Es wurde jedesmal geprüft, ob in diesem Niederschlag nicht auch Hydrazodicarbonamid enthalten sei, doch konnte dieses niemals nachgewiesen werden.

³⁾ *Harries und Temme*, B. 40, 171 (1907).

Im Filtrat konnte neben Ameisensäure eine kleine Menge unveränderter Phenyl-essigsäure aufgefunden werden, dagegen keine Benzoessäure. Ausserdem war noch ein zweiter Körper vorhanden, der beim Schmelzen Kohlendioxyd entwickelte, vermutlich Malonsäure.

Der Nachweis der Ameisensäure wurde wie folgt durchgeführt: Das mit Wasser zersetzte Ozonid wurde mit Äther extrahiert, nachdem die Lösung zuvor sodaalkalisch gemacht worden war. Der abgetrennte wässrige Teil wurde auf dem Wasserbad auf ein kleines Volumen eingedunstet, mit verdünnter Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel abdestilliert. Als Rückstand hinterblieben ca. 3 g eines dunkelbraunen Öles, das stark nach Ameisensäure roch. Die Destillation unter Atmosphärendruck ergab bis 100° ca. 0,5 g Ameisensäure, deren mit Soda neutralisierte wässrige Lösung beim Versetzen und Erwärmen mit Quecksilber(II)chloridlösung sofortige Trübung und Niederschlag von Quecksilber(I)chlorid ergab. Ebenso konnte gelbes Quecksilberoxyd zu metallischem Quecksilber reduziert werden.

Aus der vom Ozonid abgegossenen Tetrachlorkohlenstofflösung liessen sich 1,7 g Phenyl-essigsäure zurückgewinnen.

Versuch 3: 10 g Phenyl-essigsäure, in 100 cm³ Tetrachlorkohlenstoff gelöst, wurden zwischen 0—10° 21 Stunden lang ozonisiert. Die Zersetzung des Ozonides lieferte zunächst 0,8 g Glyoxal-disemicarbazon, während aus der Tetrachlorkohlenstofflösung durch Ausschütteln mit Soda 3,2 g Phenyl-essigsäure erhalten wurden. Die vom Glyoxal-disemicarbazon abfiltrierte Lösung wurde zwecks Nachweis der Malonsäure wie folgt weiter behandelt:

Das wässrige Filtrat wurde bei Zimmertemperatur im Vakuum-exsikkator bis fast zur Trockne eingedunstet. Das rückständige Säuregemisch, in der Hauptsache aus Phenyl-essigsäure bestehend, wurde nun in einer kleinen Reibschale mit ca. 5 Tropfen Zimtaldehyd und 1 cm³ Chinolin verrieben und 24 Stunden im Exsikkator sich selbst überlassen. Nach dem Aufnehmen in Sodalösung, Abfiltrieren von Verunreinigungen und Ansäuern mit verdünnter Salzsäure schied sich Cinnamal-malonsäure in gelben Flocken aus. Aus Alkohol umkrystallisiert, konnte sie in glänzenden, goldgelben Nadeln erhalten werden, denen noch etwas Phenyl-essigsäure anhaftete. Durch Aufstreichen der Krystalle auf einen Tonteller-scherben und nochmalige Umkrystallisation erhielten wir ein reines Präparat vom Smp. 202—203⁰¹). Ein Mischschmelzpunkt mit reiner, besonders dargestellter, Cinnamal-malonsäure ergab keine Depression.

¹⁾ Rüber, B. 37, 3123 (1904), fand einen Smp. von 208°.

Hydrozimsäure.

Versuch 1: 10 g Säure, in 100 cm³ Tetrachlorkohlenstoff gelöst, wurden 8 Stunden unter Eiskühlung ozonisiert. Zurückgewonnen wurden aus der Tetrachlorkohlenstofflösung 6 g Hydrozimsäure.

Versuch 2: wurde mit denselben Mengen durchgeführt, nur dauerte die Ozonisation 24 Stunden. Das Ozonid hatte sich in reichlicher Menge gebildet, unter Eiskühlung schied es sich weiss und flockig aus, verschmierte aber bei Zimmertemperatur. Es wurde in einer Porzellanschale mit Eiswasser übergossen, nach 10 Minuten erfolgte eine lebhafte Zersetzung unter Gasentwicklung, wobei vollständige Lösung eintrat. Nun wurde erschöpfend mit Äther extrahiert und der Äther in einer Schale eingedunstet. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden aus einer Flüssigkeit, die hauptsächlich aus Ameisensäure bestand, abgetrennt. Die schönen Krystalle zeigten den Schmelzpunkt 183—184° der Bernsteinsäure. Ein Mischschmelzpunkt mit reiner Bernsteinsäure ergab keine Depression. Zur weiteren Charakterisierung wurden 0,8 g der Säure mit Acetylchlorid 2 Stunden unter Rückfluss vorsichtig erwärmt, Acetylchlorid und Essigsäure wurden nach dem Erkalten durch Evakuieren entfernt. Der Rückstand, aus Chloroform umkrystallisiert, bestand aus langen weissen Nadelchen vom Smp. 119,5—120°. Dies ist der Schmelzpunkt des Bernsteinsäure-anhydrides. Verseifung mit Wasser lieferte wieder Bernsteinsäure zurück.

Die mit Äther extrahierte wässrige saure Lösung lieferte mit Semicarbazid-chlorhydrat und Kaliumacetat 4,2 g Glyoxal-disemicarbazon. Aus der Tetrachlorkohlenstofflösung liessen sich nur noch 0,1 g unveränderte Hydrozimsäure gewinnen.

Versuch 3: ergab bei denselben Mengenverhältnissen bei 15-stündiger Ozonisationsdauer 2,2 g Glyoxal-disemicarbazon, 0,4 g Bernsteinsäure und 4 g unveränderte Hydrozimsäure.

Benzoessäure.

Versuch 1: 10 g Benzoessäure wurden in 80 cm³ Chloroform und 20 cm³ Tetrachlorkohlenstoff gelöst und unter Eiskühlung 24 Stunden ozonisiert. Schon nach zweistündiger Einwirkung schied sich an den Wandungen des Gefässes etwas Ozonid als weisse krystalline Masse aus, das Einleitungsrohr musste von Zeit zu Zeit vom anhaftenden Ozonid befreit werden.

Zwecks Isolierung wurde sorgfältig abgenutscht. Das Ozonid liess sich sehr gut filtrieren, durfte jedoch nicht vollständig vom anhaftenden Lösungsmittel befreit werden, da es sonst auf dem Filter verpuffte. Die Rohausbeute des im Exsikkator getrockneten

Ozonisation von Phenyl-essigsäure, Hydrozimsäure und Benzoesäure. Tabellarische Zusammenstellung der Resultate.

Säure	Angew. Menge	Lösungs- mittel	Temp.	O ₃ -Konz.	Dauer in Stunden	Glyoxal- disemie.	Dicarbonsäure	Unverbr. Säure	
Phenyl-essig- säure	10 g	CCl ₄ 100 cm ³	0°	—	8	—	Malonsäure	4 g	Ozonid ver- puffte auf dem Filter
	10 g	"	0—15°	10—12%	24	1,1 g	0,1 g	1,7 g	
	10 g	"	0—10°	10—12%	21	0,8 g	ca. 0,1 g	3,2 g	
Hydrozimsäure	10 g	"	0°	—	8	—	Bernsteinsäure	6 g	
	10 g	"	0—15°	10—12%	24	4,2 g	0,8 g	0,1 g	
	10 g	"	0—15°	10—12%	15	2,2 g	0,4 g	4 g	
Benzoesäure	10 g	80 cm ³ CHCl ₃ 20 cm ³ CCl ₄	0—5°	> 12%	24		Oxalsäure 0,5 g Ca-Salz	2,1 g	5,8 g Roh- ozonid
	10 g	"	0—5°	10—12%	15—20		—	6,5 g	3,5 g Rohozonid explodierten im Exsikkator
	10 g	"	0—15°	10—12%	20	0,62 g	0,5 g "	5,5 g	

Produktes betrug 5,8 g. Eine Reinigung von noch anhaftender Ameisensäure durch Lösen in Essigester und Ausfällen mit Petroläther gelang nicht.

Mit Wasser übergossen, zersetzt sich das Ozonid unter Hinterlassung einer vollkommen klaren, sauer reagierenden Lösung, die neben Sauerstoff auch Kohlendioxyd entwickelte. Mit Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat versetzt, schied sich bald der bekannte gelbe Niederschlag des Glyoxal-disemicarbazons aus.

Aus der vom Ozonid abgesaugten Chloroform-Tetrachlorkohlenstofflösung konnten durch Ausschütteln mit Sodalösung 2,1 g unveränderte Benzoesäure zurückgewonnen werden.

Versuch 2: mit denselben Mengenverhältnissen und unter denselben Bedingungen bei einer Einleitungsdauer zwischen 10 und 20 Stunden durchgeführt (das Einleitungsrohr hatte sich über Nacht verstopft) ergab eine Ausbeute an Rohozonid von 3,5 g. — Zum Trocknen in den Exsikkator gestellt, verpuffte das Ozonid plötzlich ohne erkennbaren Anlass unter Hinterlassung einer verkohlten Masse und rauchartiger Ausscheidung von Benzoesäure, der noch etwas Ameisensäure anhaftete. Aus der abgegossenen Tetrachlorkohlenstofflösung wurden noch 6,5 g unveränderte Benzoesäure zurückgewonnen.

Versuch 3: 10 g der Säure wurden wiederum unter denselben Bedingungen 20 Stunden ozonisiert. Dann wurde vorsichtig abgenutscht und mit Wasser zersetzt. Aus der klaren Lösung konnten mit Semicarbazid-Chlorhydrat und der entsprechenden Menge Kaliumacetat 0,62 g Glyoxal-disemicarbazon ausgefällt werden. Es wurde abfiltriert und das Filtrat nach Zugabe von Ammoniumhydroxydlösung mit Calciumchloridlösung versetzt. In der Hitze sofortige Ausscheidung von Calciumoxalat. Es wurde abfiltriert und der Niederschlag wiederholt mit Eisessig und destilliertem Wasser ausgekocht und bei 100° getrocknet. Ausbeute 0,5 g.

Die Oxalatbestimmung mit Kaliumpermanganat ergab folgendes Resultat:

0,1072 g Subst. verbrauchten 17,00 cm³ KMnO₄-Lösung (Titer: 0,0844)

Ber. auf CaC₂O₄ · H₂O 97,76% Gehalt.

Stickstoffbestimmung des Glyoxal-disemicarbazons:

0,0867 g Subst. gaben 36,4 cm³ N₂ (15°, 741 mm)

C₄H₅N₃O₂ Ber. N 48,84, Gef. N 48,20%.

Basel, Anstalt für organische Chemie.

Zur Kenntnis der Vorgänge, welche sich beim Erhitzen von Polysacchariden in Glycerin abspielen

von Hans Pringsheim.

(1. XII. 30.)

Unter gleichem Titel haben vor kurzem *P. Karrer* und *E. von Krauss*¹⁾ eine kritische Abhandlung publiziert, welche zum Teil auch meine Arbeiten betrifft. Sie führen an, dass durch Erhitzen von nativen Polysacchariden in Glycerin Produkte erhalten werden können, die nur wenig stärker als die nativen Polysaccharide selbst reduzieren, und nehmen hierbei Bezug auf das von mir²⁾ aus Lichenin gewonnene Lichosan. Hierzu ist zuerst zu bemerken, dass das Lichosan ohne reduzierende Beimengungen zu erhalten ist. Die Verfasser beanstanden des weiteren die aus kryoskopischen Bestimmungen abgeleiteten Molekulargewichte mit der Begründung, dass solche Präparate nach den Angaben von *E. Berner*³⁾ hartnäckig Glycerin adsorbiert zurückhalten. Die Angaben *Berner's* sind jedoch inzwischen von *Schlubach* und *Elsner*⁴⁾ wie auch von *Pringsheim* und *Reilly*⁵⁾ widerlegt worden.

Im experimentellen Teil ihrer Arbeit beschreiben *Karrer* und *v. Krauss* Versuche, in denen acetylierte Stärke in Glycerin gelöst während mehrerer Stunden Temperaturen von 200—220° ausgesetzt wurde. Hierbei zeigte sich, dass verhältnismässig rasch eine weitgehende Abspaltung von Acetylresten eintrat, woraus nach den genannten Autoren hervorgeht, dass bei der Erhitzung der Polysaccharide mit hydrolytischen Vorgängen zu rechnen sei, die sich auf die glucosidischen Bindungen erstrecken können.

Demgegenüber möchte ich hervorheben, dass ich derartige Versuche nicht ausgeführt habe. Der Glycerinabbau wurde von mir nur mit den freien Polysacchariden wie Lichenin⁶⁾, den Stärkebestandteilen⁷⁾ und Glykogen⁷⁾ unternommen. In der Erwartung, dass beim Erhitzen von Polysaccharid-Acetaten in Glycerin unter Umesterung oder Hydrolyse durch das nicht ganz auszuschliessende Wasser Desacetylierung erfolgen könne, wobei schliesslich bei der hohen Temperatur auch ein Eingriff in die glucosidischen Bindungen möglich sei, habe ich eine derartige Versuchseinstellung vermieden. Bei den Acetaten verwandte ich deshalb beim Lichenin⁸⁾, Inulin⁹⁾ und Salepmannan¹⁰⁾ als indifferenten und wasserfreie Medien Naphthalin oder Tetralin. So wurden Depolymerisate erzielt, die nach der Entfernung der Acetylgruppen reduktionsfrei waren und mit den Polysacchariden in Bezug auf die spezifische Drehung wie den kinetischen Verlauf der Fermentspaltbarkeit übereinstimmten. Später haben wir einen analogen Abbau auch durch Kochen der in Chloroform gelösten Acetate mit Benzolsulfonsäure¹¹⁾, ja durch blosses Lösen der freien Polysaccharide in geschmolzenem Acetamid¹²⁾, ja selbst in Formamid¹²⁾ bei gewöhnlicher Temperatur erzielt und hierbei, z. B. beim Inulin und Glykogen, die bemerkenswerte Beobachtung gemacht, dass die niedrig molekularen Abbauprodukte sich selbsttätig wieder in den kolloidalen Ballungszustand der Polysaccharide zurückverwandeln. Da dies beim Inulin ausgehend von dem leicht wasserlöslichen Inulan zum schwer löslichen Inulin mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften erfolgte, so ist meine Beweisführung unabhängig von den Molekulargewichtsbestimmungen, die Herr *Karrer* nicht anerkennen will. Seine Kritik kann also meine Versuche nicht treffen.

Chemisches Institut der Universität Berlin.

¹⁾ Helv. 13, 1071 (1930).

⁶⁾ B. 58, 2135 (1925); A. 460, 42 (1928).

²⁾ B. 58, 2135 (1925).

⁷⁾ B. 57, 1581 (1924).

³⁾ B. 63, 1356 (1930).

⁸⁾ A. 450, 255 (1926).

⁴⁾ B. 63, 2302 (1930).

⁹⁾ A. 462, 231 (1928).

⁵⁾ B. 63, 2636, 3210 (1930).

¹⁰⁾ A. 460, 32 (1928).

¹¹⁾ B. 61, 2011, 2018 (1928); 62, 1352 (1929); Koll. Z. im Druck.

¹²⁾ B. 62, 2378 (1929); 63, 1093, 2302 (1930).

Untersuchungen über die Membran der Sporen und Pollen II. *Lycopodium clavatum* L. 2

von Fritz Zetzsche und Hans Vicari.

(1. XII. 30.)

In der ersten¹⁾ Mitteilung machten wir bereits darauf aufmerksam, dass uns die Isolierung des Sporonins noch nicht voll befriedigte, da die durch Salzsäure isolierte Membran sich durch ihre bräunliche Farbe und einen, allerdings durch Behandlung mit Alkalien entfernbaren, Chlorgehalt vom hellgelben Primär-sporonin unterschied. Wir haben deshalb nach Methoden gesucht, die die begleitende Cellulose schonender entfernen.

Zunächst versuchten wir nochmals, Schweitzer's Reagens anzuwenden. Durch 4—5 mal wiederholte Behandlung mit je der zwanzigfachen Menge Kupferoxyd-Ammoniak-Lösung gelang es schliesslich bei kleineren Mengen, ein völlig cellulose-freies Präparat zu erhalten, doch erwies sich diese Methode als zu zeitraubend und unsicher bei Verwendung grösserer Mengen Sporen.

Darauf wandten wir uns wieder der sauren Hydrolyse der Cellulose zu und liessen 75-proz. Schwefelsäure einwirken. Nach 17stündiger Einwirkung enthielt die Membran keine Cellulose mehr, zeigte aber bereits durch ihre rotbraune Farbe eine Veränderung an, die durch die Analyse bestätigt wurde. Das Sporonin war vor allem sauerstoff-ärmer geworden. Noch tiefgreifender wirkte konz. Schwefelsäure ein, die zu einem dunkelbraunen, schwefel-haltigen, wahrscheinlich sulfonierten Produkte führte.

Am besten, auch im Grossversuche, bewährte sich die Entfernung der Cellulose mit 85-proz. Phosphorsäure. Auch in dieser, wie in rauchender Salzsäure und in 75-proz. Schwefelsäure, quellen die Sporen stark auf und verfärbten sich braun. Beim Verdünnen mit Wasser nehmen sie aber ihre ursprüngliche hellgelbe Farbe wieder an und zeigen Analysenwerte, die mit denen des Salzsäure-Sporonins übereinstimmen.

Der häufig über 1% betragende Aschengehalt des Endproduktes brachte noch einige Unsicherheit in die analytisch ermittelten Werte. Da der Hauptteil der anorganischen Verunreinigungen aus Quarzsand besteht, versuchten wir diesen durch Flussäure zu entfernen, was uns ohne besondere Schwierigkeiten gelang. Wir erhielten so Präparate, die unter 0,2% Asche enthielten.

¹⁾ A. 461, 98 (1928).

Nachdem so die Gewinnung eines einwandfreien Sporonins ermöglicht war, befassten wir uns nochmals mit der Charakterisierung der Sauerstoffatome. In der ersten Mitteilung beschrieben wir bereits ein Acetyl-sporonin¹⁾, das einen Acetylgehalt von 13,1% aufwies, aber durch die während der Acetylierung erfolgte Braunfärbung konstitutionell verändert erschien. Es gelang uns nun unschwer, aus dem Phosphorsäure-Sporonin nur durch längeres Kochen mit Acet-anhydrid auch ein in der Farbe unverändertes Acetyl-sporonin zu erhalten, das jetzt einen Acetylgehalt von 28,5% aufwies. Dass dies der auf diesem Wege maximal zu erreichende Wert ist, konnte durch eintägiges Kochen in Essigsäure-anhydrid festgestellt werden.

Das Acetyl-sporonin wurde durch Verseifung mit alkoholischem Kali in Sporonin zurückverwandelt, das, wie die Analyse ergab, unverändert zurückerhalten wurde.

Wir versuchten ferner, mit Hilfe von Kondensationsmitteln, wie Zinkchlorid das Acetyl-sporonin weiter zu acetylieren. Doch wurde das Acetyl-sporonin hierbei abgebaut. Ein Teil ging mit rotbrauner Farbe in Lösung, der ungelöste Teil war dunkelbraun, hatte noch die Form der Sporenmembran und wies mit 35,4% einen höheren Acetylgehalt als das Ausgangsmaterial auf. Aus dem Filtrate konnte der gelöste Anteil in Gestalt eines rotbraunen Harzes gewonnen werden. Ähnlich wie Zinkchlorid wirken Schwefel- und Phosphorsäure als Kondensationsmittel.

Die Auswertung der Analysen ergab seinerzeit für das Sporonin eine Bruttoformel: $(C_{10}H_{16}O_3)_x$. Wir haben uns auch auf Grund der in der nächsten Arbeit beschriebenen Pollenine zu einer näheren Präzisierung des Faktors x entschliessen müssen. Wir legten anfangs das Neunfache obiger Bruttoformel zugrunde: $C_{90}H_{144}O_{27}$. Bei der grossen uns zur Verfügung stehenden Zahl von Analysen des Sporonins ersahen wir nun, dass die C-Werte regelmässig etwas höher, die H-Werte dagegen etwas tiefer lagen. Es erfordern: $C_{90}H_{144}O_{27}$ C = 65,17; H = 8,76%. Der Mittelwert aus 14 Analysen ergibt für C = 65,27; H = 8,67%. Diesen Werten entspricht nun am besten die Bruttoformel: $C_{90}H_{142}O_{27}$ mit C = 65,25; H = 8,65%, die wir hinfort benutzen werden. Durch Acetylierung sind von den 27 Sauerstoffatomen 15 als Hydroxyle nachgewiesen, so dass obige Formel aufgelöst werden kann in $C_{90}H_{127}O_{12}(OH)_{15}$.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von Schwefelsäure auf Sporonin.

a) Konz. Schwefelsäure.

3 g cellulosehaltiges Sporonin²⁾ wurden in 60 cm³ konz. Schwefelsäure eingetragen und bei Raumtemperatur stehen gelassen. Die Sporenhüllen färbten sich schnell schwarzbraun, wobei Geruch nach Schwefeldioxyd auftrat. Der steife Brei wurde nach 5 Tagen

¹⁾ A. 461, 104 (1928).

²⁾ Gewonnen nach A. 461, 101 (1928).

durch einen Glasfiltertiegel abgesaugt, mit konz. Schwefelsäure nachgewaschen und in viel Wasser eingetragen. Nachdem die Säure auf dem Filter ausgewaschen war, wurde die dunkelbraune Substanz in 10-proz. Natronlauge gebracht, mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion ausgewaschen, dann mit Alkohol und Äther wiederholt ausgezogen und getrocknet. Die nunmehr leuchtend braunen Sporenhüllen waren schwefelhaltig und wiesen einen hohen Aschengehalt von 9,50% auf, der Na⁺- und SO₄²⁻-Reaktion gab. Durch zweimaliges Kochen in verdünnter Salzsäure konnte der Aschengehalt auf 0,79% gesenkt werden, wobei die Substanz schwefelhaltig blieb. Es dürfte demnach ein stark verändertes, sulfoniertes Sporoin vorliegen.

b) 75-proz. Schwefelsäure.

2 g cellulosehaltige Sporenhüllen wurden in 20 cm³ 75-proz. Schwefelsäure eingetragen; sie färbten sich dabei dunkelbraun und quollen zu einem dicken Brei auf. Nach 17 Stunden wurde die Masse in Wasser eingetragen, wobei eine wesentliche Aufhellung eintrat, wiederholt mit Wasser und hierauf mit 20-proz. Natronlauge ausgekocht. Das alkalische Filtrat war von brauner Farbe und färbte sich beim Ansäuern unter Auftreten einer leichten Trübung gelb. Nachdem der Hauptteil des Alkalis durch Kochen in Wasser entfernt war, wurde das Sporoin nacheinander mit verdünnter Salzsäure, Wasser, Alkohol und Äther behandelt und im Vakuum getrocknet. Das Sporoin war von rotbrauner Farbe und nicht schwefelhaltig.

0,1432 g Subst. (0,1419 g aschefrei) gaben 0,3780 g CO₂ und 0,1148 g H₂O

0,1395 g Subst. (0,1382 g aschefrei) gaben 0,3712 g CO₂ und 0,1131 g H₂O

C ₉₀ H ₁₄₂ O ₂₇	Ber. C 65,25	H 8,65%
C ₉₀ H ₁₃₂ O ₁₇	Ber. „ 72,72	„ 8,96%
	Gef. „ 72,67; 73,27	„ 9,05; 9,16%

Die nach a und b erhaltenen Sporoinne waren cellulosefrei. (Prüfung mit Diacetyl-o-salpetersäure: A. 461, 100 (1928).)

Entfernung der Cellulose durch 85-proz. Phosphorsäure.

1 Teil cellulosehaltige Sporenmembranen wurden in 20 cm³ 85,4-proz. Phosphorsäure eingetragen, durch Rühren gut verteilt und unter häufigem Umschütteln an einem ca. 30° warmen Orte stehen gelassen. Im Laufe eines Tages quollen die Membranen stark auf, so dass ein Brei entstand, und verfärbten sich braun. Nach 7 Tagen wurde durch einen Glas-Gooch-Tiegel filtriert. Das Filtrat war bräunlich. Mit Phosphorsäure wurde bis zum Verschwinden der Farbe nachgewaschen, dann wurde die Masse in viel Wasser eingetragen, wobei sie wieder ihre ursprüngliche Farbe annahm, und bis zum Verschwinden der sauren Reaktion wiederholt mit Wasser ausgekocht und filtriert. Nach dem Behandeln mit Alkohol und Äther wurde das hellgelbe Sporoin im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd getrocknet. Es war cellulosefrei. Grössere Mengen Sporoin konnten so infolge Mangels grosser Glasfiltergeräte nicht gewonnen werden, da 85-proz. Phosphorsäure Papier- und Leinenfilter zu rasch zerstört. Doch konnte die Filtration über Filterleinen gleichwohl ermöglicht werden, da es sich zeigte, dass die Phosphorsäure nach erfolgter Einwirkung mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt werden konnte, ohne dass sich das bräunliche Filtrat trübte. Deshalb wurde der Flascheninhalt mit dem gleichen Volumen

Wasser verdünnt, über Filtertuch filtriert, wiederholt mit gleich-verdünnter Phosphorsäure ausgewaschen und dann wie oben weiter-behandelt. Bei Ansätzen von über 100 g Sporenhüllen war darauf zu achten, dass Klumpenbildung durch besonders in den ersten 24 Stunden häufiges Schütteln bzw. Umrühren mit einem dicken Glasstabe, eventuell auch durch Zusatz neuer Phosphorsäure, vermieden wurde, da in diesen Klumpen die Cellulose nicht mit Sicherheit zerstört wurde.

0,1385 g Subst. (0,1367 g aschefrei) gaben 0,3263 g CO₂ und 0,1091 g H₂O
 $C_{90}H_{142}O_{27}$ Ber. C 65,25 H 8,65%
 Gef. „ 65,10 „ 8,93%

Entfernung des Sandes durch Flussäure.

5 g Sporonin wurden in eine Ceresinflasche gegeben und mit 40-proz. Flussäure (pro analysi) versetzt, so dass ein dünner Brei entstand. Nach drei Tagen wurde über Filtertuch abgesaugt, mit Flussäure nachgewaschen, in viel Wasser eingetragen und wie üblich mit Alkohol, Wasser und Äther behandelt.

0,4979 g Subst. gaben 0,0008 g Asche = 0,16%
 0,1457 g Subst. (0,1455 g aschefrei) gaben 0,3461 g CO₂ und 0,1108 g H₂O
 $C_{80}H_{142}O_{27}$ Ber. C 65,25 H 8,65%
 Gef. „ 65,00 „ 8,52%

Acetylierung des Phosphorsäure-Sporonins.

a) 0,6 g Sporonin wurden im Schliffkolben mit 100 cm³ Essigsäure-anhydrid 8 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Absaugen in einem Glasfiltertiegel wurde das Acetylprodukt mit Essigsäure-anhydrid und Eisessig nachgespült, in Wasser gegeben, mit Wasser alsdann bis zur völligen Neutralisation gewaschen und in üblicher Weise mit Alkohol und Äther ausgezogen und getrocknet.

Die Gewichtszunahme betrug 0,2 g = 33%.

Während und nach der Acetylierung konnte am Sporonin keine Farbveränderung wahrgenommen werden.

b) 5 g Sporonin wurden mit 100 cm³ Acet-anhydrid einen Tag gekocht und wie unter a beschrieben aufgearbeitet.

c) Ein Teil des Acetylproduktes b wurde weiter acetyliert. 4 g wurden zu einem Gemisch von 5 g Zinkchlorid und 100 cm³ Essigsäure-anhydrid gegeben und 8 Stunden auf 70—80° erwärmt. Das dunkelbraune Acetylprodukt wurde abfiltriert und wie unter a beschrieben weiter verarbeitet. Es wog nur noch 2,4 g.

Aus dem rötlichen Filtrat wurde durch Zerstörung des Anhydrids mit Wasser ein rotbraunes, sprödes acetyl-haltiges Harz erhalten.

Verseifung der drei Acetylprodukte und Bestimmung des Acetylgehaltes.

Die drei Acetylprodukte wurden mit je 50 cm³ 0,1-n. alkoholischer Kalilauge in einem Schliffkolben 7 Stunden gekocht; hierauf wurde die unverbrauchte Lauge mit 0,1-n. Salzsäure, mit Phenolphthalein als Indikator, zurücktitriert. Da das Sporonin kein Alkali bindet, konnte die Titration direkt in den zur Verseifung benutzten Kolben vorgenommen werden.

a) 0,2562 g Subst. (0,2537 g aschefrei) verbrauchten 17,0 cm ³ 0,1-n. KOH	
0,2564 g Subst. (0,2539 g aschefrei) verbrauchten 17,2 cm ³ 0,1-n. KOH	
b) 0,3120 g Subst. (0,3090 g aschefrei) verbrauchten 20,3 cm ³ 0,1-n. KOH	
c) 0,2069 g Subst. (0,2049 g aschefrei) verbrauchten 16,85 cm ³ 0,1-n. KOH	
$C_{90}H_{127}O_{12}(O \cdot CO \cdot CH_3)_{15}$	Ber. $CH_3 \cdot CO$ 28,20%
	Gef. a) „ 28,53; 28,84%
	„ b) „ 28,25%
	„ c) „ 35,36%

Nach erfolgter Titration wurde das entacetylierte Sporonin abfiltriert, wiederholt mit Wasser ausgekocht, mit Alkohol und Äther behandelt und getrocknet.

0,1502 g Subst. (0,1487 g aschefrei) gaben 0,3567 g CO ₂ und 0,1160 g H ₂ O	
0,0957 g Subst. (0,0948 g aschefrei) gaben 0,2036 g CO ₂ und 0,0704 g H ₂ O	
$C_{90}H_{112}O_{27}$	Ber. C 65,25 H 8,65%
	Gef. „ 65,17; 65,48 „ 8,73; 8,76%

Bern, Institut für organische Chemie.

Untersuchungen über die Membran der Sporen und Pollen III.

2. *Picea orientalis*, *Pinus silvestris* L., *Corylus Avellana* L.

von Fritz Zetzsche und Hans Vicari.

(1. XII. 30.)

Erst als wir uns eine befriedigende Methode¹⁾ für die Isolierung des Lycopodium-Sporonins geschaffen hatten, konnten wir daran denken, weitere Sporen und Pollen zu untersuchen, da diese uns nicht in beliebiger Menge wie die Lycopodiumsporen zur Verfügung standen, sondern mühselig gesammelt und gereinigt werden mussten. Da uns eine gewisse Menge Pollen obiger Pflanzen zur Verfügung gestellt wurde²⁾, dehnten wir den Kreis unserer Untersuchungen auf diese aus.

¹⁾ Vgl. vorstehende Mittlg.

²⁾ Wir möchten nicht unterlassen, auch an dieser Stelle Herrn Dr. Konrad Falke, Feldbach (Zürich), für das mühevollen Sammeln und die Überlassung der Pollen herzlichst zu danken.

Verseifung der drei Acetylprodukte und Bestimmung des Acetylgehaltes.

Die drei Acetylprodukte wurden mit je 50 cm³ 0,1-n. alkoholischer Kalilauge in einem Schliffkolben 7 Stunden gekocht; hierauf wurde die unverbrauchte Lauge mit 0,1-n. Salzsäure, mit Phenolphthalein als Indikator, zurücktitriert. Da das Sporonin kein Alkali bindet, konnte die Titration direkt in den zur Verseifung benutzten Kolben vorgenommen werden.

a) 0,2562 g Subst. (0,2537 g aschefrei) verbrauchten 17,0 cm ³ 0,1-n. KOH	
0,2564 g Subst. (0,2539 g aschefrei) verbrauchten 17,2 cm ³ 0,1-n. KOH	
b) 0,3120 g Subst. (0,3090 g aschefrei) verbrauchten 20,3 cm ³ 0,1-n. KOH	
c) 0,2069 g Subst. (0,2049 g aschefrei) verbrauchten 16,85 cm ³ 0,1-n. KOH	
$C_{90}H_{127}O_{12}(O \cdot CO \cdot CH_3)_{15}$	Ber. $CH_3 \cdot CO$ 28,20%
	Gef. a) „ 28,53; 28,84%
	„ b) „ 28,25%
	„ c) „ 35,36%

Nach erfolgter Titration wurde das entacetylierte Sporonin abfiltriert, wiederholt mit Wasser ausgekocht, mit Alkohol und Äther behandelt und getrocknet.

0,1502 g Subst. (0,1487 g aschefrei) gaben 0,3567 g CO ₂ und 0,1160 g H ₂ O	
0,0957 g Subst. (0,0948 g aschefrei) gaben 0,2036 g CO ₂ und 0,0704 g H ₂ O	
$C_{90}H_{112}O_{27}$	Ber. C 65,25 H 8,65%
	Gef. „ 65,17; 65,48 „ 8,73; 8,76%

Bern, Institut für organische Chemie.

Untersuchungen über die Membran der Sporen und Pollen III.

2. *Picea orientalis*, *Pinus silvestris* L., *Corylus Avellana* L.

von Fritz Zetzsche und Hans Vicari.

(1. XII. 30.)

Erst als wir uns eine befriedigende Methode¹⁾ für die Isolierung des Lycopodium-Sporonins geschaffen hatten, konnten wir daran denken, weitere Sporen und Pollen zu untersuchen, da diese uns nicht in beliebiger Menge wie die Lycopodiumsporen zur Verfügung standen, sondern mühselig gesammelt und gereinigt werden mussten. Da uns eine gewisse Menge Pollen obiger Pflanzen zur Verfügung gestellt wurde²⁾, dehnten wir den Kreis unserer Untersuchungen auf diese aus.

¹⁾ Vgl. vorstehende Mittlg.

²⁾ Wir möchten nicht unterlassen, auch an dieser Stelle Herrn Dr. Konrad Falke, Feldbach (Zürich), für das mühevollen Sammeln und die Überlassung der Pollen herzlichst zu danken.

Die Gewinnung der Membranhüllen erfolgte nach der erwähnten Methode mit 85-proz. Phosphorsäure. Die quantitative Bestimmung des Polleningehaltes ist etwas unsicher, da beim Trocknen schon unter 100° neben Wasser intensiv nach Honig riechende, ätherische Öle entfernt werden. Wir ziehen es deshalb vor, die Pollen nur durch längeres Lagern über Phosphorpentoxyd zu trocknen.

Das bei der Aufarbeitung durchaus gleiche Verhalten der Pollen- und der Sporenmembran zeigt schon an, dass beide Fortpflanzungsorgane — Sporen und Pollen — dieselbe Hüllmembransubstanz besitzen. Dies kann als Beweis für die schon lange aus morphologischen Gründen angenommene Entwicklung der Pollen aus den Sporen herangezogen werden, denn diese Membransubstanz ist uns trotz eifrigen Suchens bisher nur bei den Sporen, Pollen und den sie enthaltenden Organen begegnet, ist also eine spezifische Membransubstanz. Dass sie ausserhalb der Sporen gebildet wird, haben wir bisher nur an der Membran und dem Annulus der Sporangien des Wurmfarne feststellen können.

Dies qualitativ gleiche Verhalten der Pollenmembranen mit den Sporenmembranen sagt natürlich nichts darüber aus, ob beide Membranen aus völlig identischen Substanzen bestehen. Schon das rein qualitative Arbeiten mit diesen Membransubstanzen liess erkennen, dass bei gleicher Grundeigenschaft doch Unterschiede bestehen müssen. Wir möchten hier nur auf einige Beobachtungen hinweisen.

Der Farbstoff der Sporonine und Pollenine ist teils ein untrennlicher Begleiter (*Lycopodium*, *Picea*, *Pinus*, *Corylus*), teils extrahierbar (*Lupinus*, *Crocus*). Ausserdem gibt es noch durchaus farblose Pollen (*Phoenix dactylifera*, *Iris pseudacorus* L.). *Lycopodium*-Sporonin bleibt auch bei jahrelangem Liegen an der Luft unverändert gelb, *Picea*-Pollenin bleicht langsam aus. Man gewinnt demnach den Eindruck, dass die Membransubstanz an sich farblos, aber mehr oder minder dauerhaft gefärbt ist und dass der Farbstoff teils mit in den polymeren Verband der Membransubstanz übergegangen ist, teils nicht. Auf diesem Farbstoffgehalt beruhen wohl auch die charakteristischen Farbreaktionen der Sporen und Pollen und der aus ihnen erhaltenen Sporonine und Pollenine mit konz. Schwefelsäure. Letztere geben die Reaktion natürlich nur, wenn der Farbstoff nicht extrahierbar ist, sonst werden sie braun. So werden rotbraun: *Lycopodium*-Sporonin, *Phoenix*- und *Lupinus*-Pollenin, das *Picea*-Pollenin wird anfangs violett, dann rot, *Pinus*-Pollenin erst gelb, dann über orange, violett, braun, *Corylus*-Pollenin geht von rötlich über orange nach gelb über, ebenso *Betula*-Pollenin. *Lupinus*spollen werden intensiv grün¹⁾. Die Farbstoffe scheinen in die

¹⁾ Beim Erwärmen gehen obige Farben rasch in dunkelbraun über.

Gruppe der Poly-ene zu gehören. Von andern Farbreaktionen sei das Verhalten beim längeren Kochen in Eisessig erwähnt. *Lycopodium-Sporonin* bleibt unverändert gelb, *Equisetum-Sporonin* sowie die Pollenine von *Pinus*, *Picea* und *Corylus* werden braun. Von Alkalilauge werden *Lycopodium-Sporonin*, *Pinus*-, *Corylus*- und *Betula*-Pollenin tief gelb, *Gingko*-Pollenin bleibt unverändert schwach gelb und das Pollenin von *Picea orient.* färbt sich anfangs rötlich, dann orangefarben. Färbungen der Sporen bzw. Pollen mit alkoholischer Ferrichloridlösung konnten bisher nur bei *Lycopodium* beobachtet werden.

So hat es uns nicht überrascht, dass die Zusammensetzung der aus obigen Pollen isolierten Pollenine nicht identisch ist mit der des *Lycopodium-Sporonins*. Aus unsern Analysen leiten wir folgende Formeln ab, wobei infolge Materialmangels nur im *Pinus*-Pollenin durch Acetylierung die Anzahl der freien Hydroxylgruppen ermittelt wurde.

<i>Lycopodium clav.</i>	$C_{90}H_{142}O_{27}$ bzw. $C_{90}H_{127}O_{12}(OH)_{15}$
<i>Picea orient.</i>	$C_{90}H_{148}O_{25}$
<i>Pinus silvest.</i>	$C_{90}H_{144}O_{24}$ bzw. $C_{90}H_{131}O_{11}(OH)_{13}$
<i>Corylus avell.</i>	$C_{90}H_{138}O_{22}$

Demnach schwankt sowohl der Wasserstoff- wie Sauerstoffgehalt und die Anzahl der Hydroxylgruppen. Es wird eine interessante Aufgabe sein, die Abwandlungen dieser Membransubstanzen vom pflanzenentwicklungsgeschichtlichen Standpunkte aus zu verfolgen. Vorläufig ist das Material dazu zu klein.

Der Gehalt der Pollen an Pollenin schwankt stark und mit ihm der Cellulosegehalt, der, wie wir aus erst später mitzuteilenden Bestimmungen an anderen Pollen entnehmen, regelmässig ungefähr 10% des Polleningehaltes auszumachen scheint. Es enthalten die Sporen von *Lycopodium*, die Pollen von *Pinus*, *Picea* und *Corylus* Sporonin bzw. Pollenin (und Cellulose): 23,8 (2,3); 21,9 (2,0); 20,0 (2,2); 7,3 (1,1)%.

Da aus dem oben Gesagten hervorgeht, dass die charakteristischen Membransubstanzen der Sporen und Pollen zwar sehr ähnlich, aber nicht identisch miteinander sind, schlagen wir vor, als Sammelbegriff den Namen: Sporopollenin zu wählen und als Unterbegriffe, je nach der Herkunft, die Namen Sporonin und Pollenin beizubehalten, wobei die einzelnen Sporonine bzw. Pollenine durch Voranstellung des betreffenden Pflanzennamens von einander unterschieden werden, z. B. *Lycopodium-Sporonin*, *Pinus-Pollenin*.

Auf Grund orientierender Versuche haben wir festgestellt, dass die Membransubstanz der Pilzsporen — z. B. von *Lycoperdon caelatum* — völlig verschieden ist von derjenigen der bisher untersuchten Sporen und Pollen, aber auch nicht aus Chitin besteht.

Experimenteller Teil.

Reinigung der Pollen.

Die Gewinnung der Pollen aus den Blütenständen der betreffenden Pflanzen ist von Fall zu Fall verschieden, sie ist abhängig von der Grösse und Dauer der Pollenproduktion, von der Reife und anderen biologischen Faktoren, so dass man hier ganz individuell vorgehen muss.

Wir hatten gehofft, die zahlreichen im Handel befindlichen Blütendrogen als Ausgangsmaterial verwenden zu können, doch erwiesen sie sich mit wenigen Ausnahmen als völlig wertlos. Ihr Blütenstaub geht wohl beim Sammeln, Trocknen usw. verloren.

Wir haben für die abgehandelten Pollen folgende Methode brauchbar gefunden:

Die Pollenträger werden kurz vor der Reife oder sofort nach dem Aufbrechen gesammelt und auf ein engmaschiges Messingsieb in dünner Schicht gebracht. Nach einigen Tagen öffnen sich die geschlossenen Blüten. Durch leichtes Bewegen des Siebes fängt man den Blütenstaub auf einer Unterlage auf und wiederholt diesen Vorgang im Laufe der nächsten Tage. Völlig dürr dürfen die Blütenstände aber nicht werden, da sie sonst zerfallen und die kleinen Blattfragmente den Blütenstaub stark verunreinigen. Da durch das Schütteln auf dem Siebe nur der grössere Anteil der Pollen in das Auffanggefäss gelangt, während ein beachtlicher Teil an den Blütenständen hängen bleibt, muss man letzteren Anteil noch — wenn auch stärker verunreinigt — gewinnen, indem man die Pollenträger in viel Alkohol einträgt, kräftig durchschüttelt, die groben Teile sich setzen lässt und die in Alkohol suspendierten Pollen durch ein engmaschiges Sieb giesst, das den Hauptteil der gröberen Pflanzenfragmente zurückhält. Die im Durchguss befindlichen Pollen werden durch Filtrieren vom Alkohol getrennt und mit dem Alkohol der Siebrückstand nochmals gleich behandelt. Die so erhaltenen Pollen werden nach dem Trocknen, wie der erste Anteil, wie folgt weiter gereinigt.

Das erhaltene Rohmaterial ist stets verunreinigt, hauptsächlich durch feinen Sand. Die nächste Reinigungsstufe entfernt nun diese durch Sieben nicht entfernbaren Verunreinigungen. Hierzu wird das Pollenmaterial in einer geräumigen Krystallisierschale in viel Tetrachlorkohlenstoff bzw. Chloroform eingetragen, einige Zeit umgerührt und verdeckt stehen gelassen, bis sich die spezifisch leichteren Pollen an der Oberfläche gesammelt haben und die anorganischen Verunreinigungen sich am Boden abgesetzt haben.

Nun werden die Pollen vorsichtig abgeschöpft und das Aufschlänmen usw. mehrmals wiederholt. Wesentlich für das Gelingen

dieser Reinigung ist, dass das Gefäss so weit genommen wird, dass der Blütenstaub nur eine wenige Millimeter betragende Schicht bildet.

Ist auf diese Weise eine Trennung von Sand usw. erreicht worden, so wird zur Entfernung der Zellfragmente geschritten. Auch diese lassen sich durch ihr spezifisches Gewicht von den durch ihren Fett- und Luftgehalt leichteren Pollen recht gut entfernen, falls sie nicht mengenmässig vorherrschen. In diesem ungünstigen Falle geht sehr viel Pollenmaterial verloren.

Die Pollen werden wieder in Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform eingetragen und durch Rühren darin verteilt. Dann wird vorsichtig unter weiterem Rühren abs. Alkohol zugegeben, bis beim Stehenlassen das spez. Gewicht der Flüssigkeit soweit erniedrigt ist, dass die Zellfragmente sich langsam zu Boden setzen, während die Pollen sich an der Oberfläche sammeln, um vorsichtig abgeschöpft zu werden. Auch diese Operation ist mehrmals zu wiederholen.

Der Fortschritt der Reinigung wird am besten durch Kontrolle unter dem Mikroskop (etwa 100fache Vergrösserung) beobachtet und schliesslich durch eine Aschenbestimmung kontrolliert. Der Aschengehalt kann so stets auf unter 1% gebracht werden.

Für die quantitative Bestimmung des Polleningehaltes muss auf die Schlämmprozesse verzichtet werden, da durch Tetrachlorkohlenstoff und vor allem durch Alkohol ein Teil des Zellinhaltes extrahiert wird. Für diesen Zweck muss man allein durch Sieben und Beuteln ein möglichst reines Material zu gewinnen suchen.

Nach diesen Reinigungsprozessen werden die Pollen zur Isolierung der Polleninmembran, wie beim *Lycopodium-Sporonin* beschrieben, mit Kalilauge von den Inhaltsstoffen, mit konz. Phosphorsäure von der Cellulose und mit Flussäure von dem Rest des Sandes befreit. Zur völligen Entfernung aller Nebenprodukte ist es unbedingt nötig, sämtliche Agentien stets längere Zeit auf die schwer durchdringliche Membran einwirken zu lassen.

Die Pollenmembranen jener Pollen, die wie die von *Corylus*, nur einen kleinen Prozentsatz des Pollens ausmachen, verlieren bei der Entfernung der Inhaltsstoffe ihre kugelige Form und verkleben trotz Ätherbehandlung sehr leicht beim Trocknen. Da in Klumpen die Cellulose viel zu langsam zerstört wird, vermeiden wir diese schädliche Klumpenbildung, indem das ätherfeuchte Produkt direkt zur Zerstörung der Cellulose in Phosphorsäure unter Umschütteln eingetragen wird. Dann wird das Gefäss wegen anfänglichen Schäumens langsam evakuiert und nach einigen Stunden, nachdem der Äther entfernt ist, auf gewöhnlichen Druck gebracht und wie l. c. beschrieben weiter verarbeitet.

Pinus-Pollenin.

Gewinnung wie vorstehend. Farbreaktionen siehe oben. Thermisches Verhalten wie *Lycopodium-Sporonin*¹⁾. Acetylierung und Acetylbestimmung wie beim *Lycopodium-Sporonin*²⁾.

0,3010 g Subst. gaben 0,0023 g = 0,76% Asche.		
0,1496 g Subst. (0,1485 g aschefrei) gaben 0,3648 g CO ₂ und 0,1193 g H ₂ O		
0,1608 g Subst. (0,1596 g aschefrei) gaben 0,3907 g CO ₂ und 0,1244 g H ₂ O		
0,1602 g Subst. (0,1590 g aschefrei) gaben 0,3905 g CO ₂ und 0,1203 g H ₂ O		
0,1350 g Subst. (0,1340 g aschefrei) gaben 0,3303 g CO ₂ und 0,1124 g H ₂ O		
0,3046 g Subst. (0,3023 g aschefrei) verbrauchten 18,2 cm ³ 0,1-n. KOH		
0,3040 g Subst. (0,3017 g aschefrei) verbrauchten 18,15 cm ³ 0,1-n. KOH		
$C_{90}H_{131}O_{11}(OH)_{13}$	H 9,02	CH ₃ · CO 25,9%
Ber. C 67,11		
Gef. „ 67,02; 66,78; 67,01; 67,22	„ 8,99; 8,72; 8,47; 9,36	„ 25,89; 25,87%

Picea-Pollenin.

Gewinnung wie vorstehend. Farbreaktionen siehe oben. Thermisches Verhalten wie *Lycopodium-Sporonin*¹⁾.

0,1383 g Subst. (0,1372 g aschefrei) gaben 0,3334 g CO ₂ und 0,1111 g H ₂ O		
0,1376 g Subst. (0,1366 g aschefrei) gaben 0,3311 g CO ₂ und 0,1100 g H ₂ O		
$C_{90}H_{146}O_{25}$	Ber. C 66,37	H 9,04%
	Gef. „ 66,27; 66,11	„ 9,06; 9,02%

Corylus-Pollenin.

Gewinnung wie vorstehend. Farbreaktionen siehe oben. Thermisches Verhalten wie *Lycopodium-Sporonin*¹⁾.

0,1393 g Subst. (0,1349 g aschefrei) gaben 0,3406 g CO ₂ und 0,1086 g H ₂ O		
0,1170 g Subst. (0,1133 g aschefrei) gaben 0,2860 g CO ₂ und 0,0876 g H ₂ O		
$C_{90}H_{135}O_{22}$	Ber. C 68,74	H 8,86%
	Gef. „ 68,88; 68,87	„ 9,01; 8,65%

Bern, Institut f. organische Chemie.

Untersuchungen über die Membran der Sporen und Pollen IV. 3. Fossiles Sporopollenin aus dem Tasmanit und der Moskauer Braunkohle

von Fritz Zetzsehe, Hans Vicari und Gustav Schärer.

(1. XII. 30.)

Zu den Naturprodukten, die uns noch heute, lange Zeit nach dem Tode der einzelnen Individuen, die sie aufgebaut haben, in anscheinend gut erhaltenem Zustande begegnen, gehören die Membranen der Sporen und Pollen. In fast allen Kohlen und vielen

¹⁾ Ann. 461, 103 (1928).

²⁾ Siehe vorstehende Arbeit.

Pinus-Pollenin.

Gewinnung wie vorstehend. Farbreaktionen siehe oben. Thermisches Verhalten wie *Lycopodium-Sporonin*¹⁾. Acetylierung und Acetylbestimmung wie beim *Lycopodium-Sporonin*²⁾.

0,3010 g Subst. gaben 0,0023 g = 0,76% Asche.		
0,1496 g Subst. (0,1485 g aschefrei) gaben 0,3648 g CO ₂ und 0,1193 g H ₂ O		
0,1608 g Subst. (0,1596 g aschefrei) gaben 0,3907 g CO ₂ und 0,1244 g H ₂ O		
0,1602 g Subst. (0,1590 g aschefrei) gaben 0,3905 g CO ₂ und 0,1203 g H ₂ O		
0,1350 g Subst. (0,1340 g aschefrei) gaben 0,3303 g CO ₂ und 0,1124 g H ₂ O		
0,3046 g Subst. (0,3023 g aschefrei) verbrauchten 18,2 cm ³ 0,1-n. KOH		
0,3040 g Subst. (0,3017 g aschefrei) verbrauchten 18,15 cm ³ 0,1-n. KOH		
$C_{90}H_{131}O_{11}(OH)_{13}$	H 9,02	CH ₃ · CO 25,9%
Ber. C 67,11		
Gef. „ 67,02; 66,78; 67,01; 67,22	„ 8,99; 8,72; 8,47; 9,36	„ 25,89; 25,87%

Picea-Pollenin.

Gewinnung wie vorstehend. Farbreaktionen siehe oben. Thermisches Verhalten wie *Lycopodium-Sporonin*¹⁾.

0,1383 g Subst. (0,1372 g aschefrei) gaben 0,3334 g CO ₂ und 0,1111 g H ₂ O		
0,1376 g Subst. (0,1366 g aschefrei) gaben 0,3311 g CO ₂ und 0,1100 g H ₂ O		
$C_{90}H_{146}O_{25}$	Ber. C 66,37	H 9,04%
	Gef. „ 66,27; 66,11	„ 9,06; 9,02%

Corylus-Pollenin.

Gewinnung wie vorstehend. Farbreaktionen siehe oben. Thermisches Verhalten wie *Lycopodium-Sporonin*¹⁾.

0,1393 g Subst. (0,1349 g aschefrei) gaben 0,3406 g CO ₂ und 0,1086 g H ₂ O		
0,1170 g Subst. (0,1133 g aschefrei) gaben 0,2860 g CO ₂ und 0,0876 g H ₂ O		
$C_{90}H_{135}O_{22}$	Ber. C 68,74	H 8,86%
	Gef. „ 68,88; 68,87	„ 9,01; 8,65%

Bern, Institut f. organische Chemie.

Untersuchungen über die Membran der Sporen und Pollen IV. 3. Fossiles Sporopollenin aus dem Tasmanit und der Moskauer Braunkohle

von Fritz Zetzsehe, Hans Vicari und Gustav Schärer.

(1. XII. 30.)

Zu den Naturprodukten, die uns noch heute, lange Zeit nach dem Tode der einzelnen Individuen, die sie aufgebaut haben, in anscheinend gut erhaltenem Zustande begegnen, gehören die Membranen der Sporen und Pollen. In fast allen Kohlen und vielen

¹⁾ Ann. 461, 103 (1928).

²⁾ Siehe vorstehende Arbeit.

Ölschiefern ganz verschiedenen geologischen Alters können die Sporenmembranen der damaligen Pflanzen nachgewiesen werden¹⁾. Diese zarten Gebilde sind geradezu zu einem fossilen Mineral geworden. So weit verbreitet auch, wie sich auf Grund petrographischer Untersuchungen, die sich der Dünnschliff-, Dünnschnitt- und Reliefschliffmethoden bedienen, ergibt, die fossile Sporen enthaltenden Gesteine sind, so sind vorerst doch nur wenige zur Isolierung der Sporenmembranen geeignet. Da in der vorhergehenden Untersuchung²⁾ nachgewiesen wurde, dass die Sporopollenine der rezenten Pflanzen sich, wenn auch wenig, voneinander unterscheiden, so war derselbe Schluss auch für die ausgestorbene Pflanzenwelt der Vorzeit zu ziehen. Deshalb durfte das Sporenmaterial nur eine Sporenart enthalten. Weiter war es erwünscht, dass das fragliche Gestein einen möglichst hohen Prozentsatz an Sporenhüllen enthielt, um bei der Aufarbeitung nicht zu grosse Mengen, voraussichtlich schwer zu entfernendes, anorganisches oder organisches Begleitmaterial bewältigen zu müssen. Ausserdem war es zur bequemerer Isolierung erwünscht, ein möglichst lockeres Gestein zu verarbeiten.

Derartige Gesteine boten sich uns in einem Ölschiefer aus Tasmanien, dem Tasmanit³⁾, und in einer russischen Braunkohle⁴⁾ aus dem Moskauer Revier.

Obwohl beide Kaustobiolithe ein recht lockeres Gefüge aufweisen, bereitete es doch noch einige Schwierigkeiten, analysenreines, einheitliches Material daraus zu gewinnen. Die grösste Mühe verursachten jene infolge des Gebirgsdruckes fest mit hauptsächlich tonigen bzw. humitischen Bestandteilen verbundenen Sporenhüllen,

¹⁾ Vgl. z. B. *R. Potonié*. Der mikroskopische Nachweis fossiler kutinisierte und verkohlter Zellwände, sowie fossiler Cellulose und seine Bedeutung für die Geologie der Kohle. Berlin 1920. — *E. Stach*, Kohlenpetrographisches Praktikum. Berlin 1928. — *E. C. Jeffrey*, The origin and organization of coal. Memoirs American Acad. Arts Sciences, vol. **XV**, 1 (1924).

²⁾ *Helv.* **14**, 62 (1931).

³⁾ „Der Tasmanit ist ein im nördlichen Tasmanien am Mersey-River vorkommendes Gestein, das zu den Kaustobiolithen gehört, unter denen es in die Gruppe der Liptobiolithe eingereiht wird. Es stammt aus dem Permocarbon und ist ein sehr stark sporenhaltiger, sandiger Schiefertön. Beim Brennen hinterlässt er ein weisses Gestein, das seine ursprüngliche Form beibehält. Ungebrannt ist er hellbräunlich, durch die Sporen wie mit gelblichem grobem Staub bedeckt und durchsetzt. Der Tasmanit muss wohl in einem ruhigen Wasser am Meeresstrande entstanden sein, denn in seinem direkten Hangenden und Liegenden finden sich Meerestiere“ (*H. Potonié*). Ein sehr anschauliches Bild von dem Sporenreichtum des Tasmanits gibt ein Dünnschliff von *E. C. Jeffrey*, abgebildet bei *E. Stach*, l. c. p. 144. Vgl. auch *W. H. Twelvetrees*, The Tasmanite Shale Fields of the Mersey District; Geological Survey Bulletin of Tasmania No. 11 (1912).

⁴⁾ Die Moskauer Braunkohle ist eine der ältesten bekannten Braunkohlen, da sie aus dem unteren Carbon des Moskauer Beckens stammt. Unser Material kam im besonderen aus den Tschulchowsky-Schächten bei Skopin.

die beim Tasmanit über die Hälfte, bei der Braunkohle schätzungsweise 90% der Gesamtsporenmenge ausmachen. Ebenso wie bei den rezenten Sporen und Pollen führte die wechselnde Anwendung mechanischer und chemischer Reinigungsmethoden zum Ziel. Besonders begünstigt wurde die Isolierung der Sporenhüllen dadurch, dass es sich in beiden Fällen um Makrosporen, — darunter werden abweichend vom botanischen Gebrauch in der Kohlenpetrographie Sporen über 0,1 mm Durchmesser verstanden — handelt.

Das Material wurde zunächst grob gemahlen, um eine Zerkleinerung dieser Makrosporen möglichst zu vermeiden, und dann durch Sieben in einen feineren und gröberen Teil zerlegt. Der gröbere Anteil enthält die unverletzten Sporen. Beide Anteile werden weiter getrennt aufgearbeitet.

Beim Tasmanit enthält der gröbere Anteil reichliche Mengen Sand und den kleineren Prozentsatz an Ton, während der feinere Anteil die Hauptmenge des Tons, feinen Sand und zermahlenes Sporenmaterial, aufweist. Die Entfernung des Sandes gelingt am besten durch Schlämmen mit Tetrachlorkohlenstoff, die des Tones durch häufiges Waschen mit Seifenwasser, das Ton sehr gut zu suspendieren vermag. Das so aus beiden Anteilen erhaltene Sporenmaterial hat aber noch einen sehr hohen Aschengehalt, der hauptsächlich durch die, wie oben erwähnt, infolge Gebirgsdruckes festhaftenden Bestandteile bedingt wird. Ihre Entfernung gelingt nur durch eine chemische Behandlung der Sporen, indem sie der Einwirkung von Flusssäure unterzogen werden. Hierdurch wird das Gefüge des anorganischen Begleitmaterials soweit gelockert, dass es durch erneutes Schlämmen mit Tetrachlorkohlenstoff und Seifenlösung auf einen Aschengehalt von unter 1% gebracht werden kann. Darauf werden die Sporenmembranen zur Entfernung der bei den zahlreichen Filtrieroperationen hereingekommenen Cellulose mit Kupferoxyd-Ammoniak-Lösung und schliesslich zur Entfernung löslicher Bitumina mit organischen Lösungsmitteln ausgezogen. Man erhält so ca. 17% fossiles Sporopollenin, die einen Mindestwert darstellen, da bei Aufarbeitung grösserer Gesteinsmengen Verluste besonders beim Dekantieren nicht zu vermeiden sind.

Die Schwierigkeiten für die Gewinnung reiner Makrosporen aus der Moskauer Braunkohle sind erheblich grösser als beim Tasmanit. Zwar kann auch hier durch Mahlen und Sieben der Hauptteil der Sporen leicht erhalten werden, doch macht hier nicht so sehr die Trennung von den anorganischen Bestandteilen, die fast ausschliesslich aus Sand bestehen, Mühe, als vielmehr die Trennung von der humitischen Kohlensubstanz. An Stelle von Tetrachlorkohlenstoff muss für diesen Zweck eine Flüssigkeit von niedrigerem spezifischem Gewicht gewählt werden, die durch Zugabe von

Schwefelkohlenstoff zu Tetrachlorkohlenstoff erhalten wird. Gleichwohl bleibt die Trennung viel unvollkommener und muss öfters wiederholt werden. Die so erhaltenen Sporen erweisen sich aber schon unter der Lupe noch immer erheblich verunreinigt durch festanhaftende humitische Bestandteile. Ihre Entfernung gelingt durch häufiges abwechselndes Kochen mit Lauge und Säure und nachheriger Behandlung mit Seifenwasser. Dagegen erübrigt sich meistens eine Behandlung mit Flussäure, da die so gewonnenen Sporen höchstens 0,4% Asche enthalten. Noch wichtiger als bei den Sporen des Tasmanits ist aber hier eine gründliche Extraktion mit organischen Lösungsmitteln, am besten mit Pyridin.

Die Ausbeute beträgt 8,5%, doch ist es schwer, den Durchschnittswert anzugeben, da wir nur ausgesuchte sporenreiche Stücke verarbeitet haben.

Eingangs war bereits erwähnt, dass fossiles Sporopollenin auf Grund kohlenpetrographischer Untersuchungen sehr weit verbreitet ist. Die grosse Widerstandsfähigkeit der rezenten Cuticularsubstanzen: Sporopollenin und Cutin, gegen die mannigfaltigsten chemischen Einflüsse lässt es nicht verwunderlich erscheinen, dass diese Stoffe den biochemischen und geochemischen Wirkungen, die mit der Inkohlung und Sapropelierung verbunden sind, erheblichen Widerstand geleistet haben. Ihre Erkennbarkeit beruht allerdings weniger auf chemischen Reaktionen, als vielmehr auf der trotz aller Einflüsse beibehaltenen Form der Cuticulen und Sporenhüllen, so dass man letztere schlechtweg fossile Sporen und Pollen nennt, obwohl nicht mehr als ein, allerdings der formkennzeichnende, Bestandteil erhalten geblieben ist.

Auf Grund mikrochemischer Reaktionen nahm man bisher an, dass die Sporenmembran noch völlig unverändert ist, da sie die Reaktionen der rezenten Cuticularsubstanzen gibt. Das Verhalten gegen konz. Chromsäure, konz. Schwefelsäure, gegen Zinkchlorid-Jod-, Kaliumtrijodidlösung und das Verhalten beim Anfärben mit Gentianaviolett-, Sudan 3-, Safranin-, Erythrosin- und Chlorophylllösung und konz. Kalilauge entspricht fast dem der rezenten Sporopollenine¹⁾. Dass auch die Erhaltung der Form allein keinerlei Beweis für die Unverändertheit des fossilen Sporopollenins bedeutet, haben schon die Untersuchungen am rezenten Sporopollenin gezeigt. So haben wir z. B. eine Serie von Bromierungen und darauffolgenden Bromabspaltungen durch Kalilauge²⁾ vorgenommen und nach dreimaliger Einwirkung, bei der der grösste Teil des Lycopodium-Sporopollenins

¹⁾ Bei Anwendung dieser Reagentien ist aber nicht zu vergessen, dass sie nicht spezifische Sporopolleninreagentien sind. Sie reagieren auch mit Cutin, das völlig verschieden vom Sporopollenin ist, und anderen Substanzen, wie Harzen. Sie zeigen nur das Vorliegen einer „fettähnlichen“ Substanz an.

²⁾ A. 461, 105–110 (1928).

abgebaut war, war die äussere Form noch völlig erhalten, nur die blassgelbe Farbe war nach braun umgeschlagen. Ebenso wurden sulfonierte Sporopollenine von *Lycopodium* und *Pinus* dargestellt¹⁾, die trotz tiefgreifenden Eingriffs und Salzbildungsvermögen völlig unlöslich und formerhalten waren.

Trotz aller Widerstandsfähigkeit der Sporopollenine war es wenig wahrscheinlich, dass die zahllosen chemischen Einwirkungen während der Inkohlung und Sapropelierung ohne jeden Einfluss auf die Sporopollenine gewesen sind. Das Ausmass und die Richtung dieser Einflüsse aufzudecken, konnte nun durch Vergleich der beiden fossilen mit rezenten Sporopolleninen versucht werden.

Da die Sporen des Tasmanits von den Paläobotanikern mit Sicherheit noch keiner fossilen Pflanze zugeteilt werden können, nennen wir das fossile Sporopollenin nach dem Mineral: Tasmanin, die Sporen aus der Moskauer Braunkohle werden der Gattung *Bothrodendron* zugeschrieben und wir nennen das zweite fossile Sporopollenin deshalb: *Bothrodendrin*²⁾.

Das Tasmanin wird nach unserer Isolierungsmethode in Form hell-rotbrauner, durchsichtiger Sporenhüllen von ca. 0,5—1 mm Durchmesser erhalten. Unter dem Mikroskop zeigen die unverletzten Hüllen die Form flacher, zusammengedrückter Kugeln von glatter Oberfläche, die meistens infolge des Gesteinsdruckes mehr oder minder gefaltet ist. Ein grosser Teil liegt aber in Form von grossen Bruchstücken vor. Die Substanz ist schwefel- und stickstofffrei.

Das *Bothrodendrin* ist trocken von hellbrauner Farbe, glanzlos und undurchsichtig, feucht ist es dunkelbraun. Die unverletzten Sporenhüllen zeigen bei schwacher Vergrösserung die Form flacher zusammengedrückter, halbkugeliger Gebilde, deren Basis ein Tetraeder bildet. Sie weisen durchschnittlich einen Durchmesser von 2 mm auf. Das *Bothrodendrin* ist stickstofffrei, enthält dagegen einen wechselnden Schwefelgehalt. Aus manchen Kohlenstücken haben wir das fossile Sporopollenin mit 0,1—0,2% Schwefel, aus anderen mit 2—3% Schwefel erhalten. Da die Moskauer Braunkohle sehr schwefelreich ist³⁾, dürfte der Schwefel mit Sicherheit während der Inkohlung aufgenommen worden sein; dafür spricht schon der schwankende Schwefelgehalt. Wir sehen deshalb von diesem Gehalt ab. Er zeigt als weiteres Beispiel, dass selbst diese so widerstandsfähige Membransubstanz chemisch umwandelbar ist. Dieses „vulkanisierte“ Sporopollenin ist auch bedeutend spröder als das nicht geschwefelte Tasmanin.

¹⁾ Helv. 14, 58 (1931).

²⁾ Wir weichen hiermit von der in der voranstehenden Arbeit aufgestellten Nomenklatur ab, da beide fossile Substanzen umgewandelte, also nicht mehr Primär-sporonine darstellen.

³⁾ H. Bode und G. Feist, Braunkohle 27, 1070 (1928).

Das thermische Verhalten ähnelt dagegen bei beiden fossilen Sporopolleninen dem des rezenten Lycopodium-Sporonins, indem sich gegen 200° eine Wasserabspaltung bemerkbar macht, die beim Tasmanin geringer als beim Bothrodendrin zu sein scheint, und indem über 300° unter Auftreten eines braunen Destillates und eines für jedes fossile Sporonin charakteristischen Geruches Zersetzung zu einem dunklen Pech auftritt.

Jene mit konz. Schwefelsäure aufgeführten Farbreaktionen der rezenten Sporopollenine werden nicht erhalten, da der diese Reaktionen gebende gelbe Farbstoff am schnellsten von den Baustoffen der Sporopollenine bei der Inkohlung verändert wird. Schon aus Torf isolierte Sporenmembranen geben sehr selten eine dieser Farbreaktionen. Wie rasch dieser Farbstoffanteil umgewandelt wird, zeigt bereits das Verhalten der rezenten Sporopollenine beim Kochen in Eisessig¹⁾, wobei jene, die mit konz. Schwefelsäure Farbreaktionen gaben, dunkelbraun gefärbt wurden. Analytisch aber war eine Änderung nicht festzustellen. Beim längeren Stehen oder beim Erwärmen in konz. Schwefel- oder Phosphorsäure werden aber Tasmanin und Bothrodendrin ebenso wie die rezenten Sporopollenine dunkelbraun gefärbt.

Auf Grund der Analysen können wir in Anlehnung an die für die rezenten Sporopollenine aufgestellten Bruttoformeln für das Tasmanin zu der Formel: $C_{90}H_{136}O_{17}$ kommen und für das Bothrodendrin, wobei wir den geringfügigen Schwefelgehalt vorläufig vernachlässigen, zu $C_{90}H_{120}O_{21}$. Selbst in diesem fossilen Sporopollenin liess sich ein Teil des Sauerstoffs durch Acetylierung noch als OH-Gruppe nachweisen, und zwar im Tasmanin 2 Hydroxyl-, im Bothrodendrin 9 Hydroxylgruppen, so dass obige Formeln aufgelöst werden können in $C_{90}H_{134}O_{15}(OH)_2$ für Tasmanin und $C_{90}H_{111}O_{12}(OH)_9$ für Bothrodendrin. Stellt man diese Formeln der des Lycopodium-Sporonins²⁾ gegenüber: $C_{90}H_{142}O_{27}$ bzw. $C_{90}H_{127}O_{12}(OH)_{15}$, so zeigt sich noch eine überraschend nahe Verwandtschaft, bei ganz charakteristischen Abwandlungen.

Unverändert durch bio- und geochemische Einflüsse ist offenkundig der von uns vorläufig nicht näher charakterisierte (vielleicht Äther-) Sauerstoff geblieben. Die Abwandlungen erstrecken sich auf den Wasserstoff und die Hydroxylgruppen. Beide fossilen Sporopollenine zeigen einen verringerten Hydroxyl- und Wasser-

¹⁾ Helv. 14, 58 (1931).

²⁾ Der Vergleich mit Lycopodium-Sporonin liegt am nächsten, da die Bärlappgewächse einen Hauptteil der Carbon-Flora gestellt haben. Im besonderen werden die Bothrodendraceen als Glied der Familie der Lepidophyten (Schuppenbäume) zur Klasse der Lycopodiales gestellt. Deshalb ist es besonders interessant, dass sich durch Vergleich obiger Formeln noch eine Verwandtschaft feststellen zu lassen scheint: Lycopodium-Sporonin $C_{90}H_{127}O_{12}(OH)_{15}$, Bothrodendrin $C_{90}H_{111}O_{12}(OH)_9$.

stoff-Gehalt. Doch ist das Verhältnis vom Tasmanin zum Bothrodendrin gerade umgekehrt. Tasmanin hat mehr Hydroxyl und weniger Wasserstoff verloren, Bothrodendrin weniger Hydroxyl und sehr viel mehr Wasserstoff. Die Ursache dieser Erscheinungen werden in der Entwicklungsgeschichte der beiden Kaustobiolithen, dem Tasmanit und der Braunkohle, gesucht werden müssen. Der Tasmanit ist ein Sapropelith, der den intensiven Reduktionsprozessen des Faulschlammes sein Dasein verdankt. Und so sind im wesentlichen die Hydroxylgruppen gegen Wasserstoffatome ausgetauscht worden¹⁾. Ganz anders geartet sind die Verhältnisse bei der Inkohlung. Sie zeichnet sich auch am Beispiel des Bothrodendrins als vornehmlich dehydrierender Vorgang ab. Der Verlust der Hydroxylgruppen ist wohl auf dehydratisierende Prozesse zurückzuführen. Bothrodendrin muss ungesättigten Charakter, Tasmanin gesättigten aufweisen.

Als Beweis kann das Verhalten gegen Oxydationsmittel dienen, von denen wir rauchende Salpetersäure bevorzugen. Versetzt man in einer Glasstöpselflasche Proben der drei Sporopollenine mit einem starken Überschuss von rauchender Salpetersäure, so ist Lycopodium-Sporonin bei Raumtemperatur innert 12 Std., Bothrodendrin innert 24—30 Std., Tasmanin erst nach drei Wochen völlig gelöst. Es verhält sich paraffinähnlich. Der oxydative Angriffspunkt scheint demnach vornehmlich in den freien Hydroxylgruppen zu liegen.

Man sollte erwarten, dass Bothrodendrin noch rascher als Lycopodium-Sporonin gelöst werde. Doch dürften sich, ausgelöst durch die angedeuteten primären Vorgänge der Reduktion, Dehydrierung und Dehydratisierung, sekundäre Umwandlungen, wie z. B. Cyclisationen, abspielen, die im Endeffekt eine grössere Oxydationsbeständigkeit des Bothrodendrins gegenüber dem Lycopodium-Sporonin bedingen.

Mit der Aufklärung dieser wichtigen Vorgänge sind wir beschäftigt, und wir hoffen, auf dem vorgezeichneten Wege, d. h. durch Isolierung reiner fossiler Sporopollenine aus den mannigfaltigsten Kaustobiolithen und ihrem Vergleich mit rezentem Sporopollenin weitere Einblicke in die Fossilierung organischer Materie zu gewinnen. Der noch überraschend hohe Hydroxylgehalt des Bothrodendrins kann auch damit zusammenhängen, dass die Moskauer Kohle trotz ihres hohen Alters nicht in grösserer Tiefe gelagert hat und damit

¹⁾ Da schon die rezenten Sporopollenine keinen konstanten Wasserstoffgehalt aufweisen und der Mindergehalt des Tasmanins an Wasserstoff gegenüber dem Lycopodium-Sporonin gering ist, dürfte wahrscheinlich das Primär-Tasmanin, zumal es dem energisch reduzierenden Milieu des Faulschlammes ausgesetzt war, keinen Wasserstoffverlust erlitten, sondern nur Hydroxylgruppen gegen Wasserstoffatome ausgetauscht haben.

die Dehydratisierung wie überhaupt die Inkohlung — ist sie doch noch eine Braunkohle — noch nicht sehr fortgeschritten ist, da der Einfluss höherer Temperatur, bedingt durch hohen Gebirgsdruck, fehlte.

Für die Überlassung der kostbaren Braunkohle danken wir auch hier herzlichst der Preuss. Geolog. Landesanstalt in Berlin und vornehmlich Herrn Direktor *W. Bennhold*, Fürstenwalde a. d. Spree.

Experimenteller Teil.

Die Gewinnung des Tasmanins aus dem Tasmanit.

770 g Tasmanit wurden mit dem Hammer zerkleinert und in einer Kaffeemühle gemahlen. Das hellbraune Mahlgut wurde mit 5 l destilliertem Wasser mehrere Stunden ausgekocht und filtriert. Das schwach gelbe Filtrat wurde eingedampft. Es wurden so 12 g = 1,6% eines hauptsächlich aus farblosen Krystallen bestehenden Rückstandes erhalten, der beim völligen Trocknen sich bräunte und Caramelgeruch annahm. Der Rückstand gab positive K- und negative PO_4''' -Ionenreaktion.

Das Gesteinspulver wurde getrocknet und durch ein Haarsieb gegeben. Es gingen hindurch der feinere Teil I im Gewichte von 422 g, während der gröbere Anteil II mit einem Gewicht von 324 g zurückblieb.

Nun wurden beide Teile getrennt in Tetrachlorkohlenstoff eingetragen. Nach längerem Stehen wurde der obenaufschwimmende Teil abgeschöpft.

Nach dem Trocknen wurde aus Teil I 88 g, aus Teil II 116 g (Teil IIa) Sporen erhalten. Der Bodensatz von Teil I bestand fast ausschliesslich aus Sand und erwies sich unter dem Mikroskope so sporenarm, dass eine Weiterverarbeitung nicht lohnte. Der Bodensatz von Teil II im Gewichte von 210 g (Teil IIb) war sehr tonreich und enthielt noch reichlich Sporen.

Jetzt wurde jeder Anteil für sich zur Entfernung der Kieselsäure und zur Lockerung des Tones in 40-proz. Flussäure eingetragen. Da infolge des hohen Kieselsäuregehaltes hierbei starke Erwärmung erfolgte, wurde das Material langsam und portionsweise zugegeben. Die verwendeten Bleigefässe wurden während dieser Operation durch Einstellen in Eis gekühlt. Es wurde soviel Flussäure verwandt, dass ein dünner Brei resultierte. Dann wurde zwei Tage gut verschlossen stehen gelassen, durch Filterleinen abgesaugt, anfangs mit Flussäure, dann mit konz. Salzsäure und schliesslich mit kochendem Wasser mehrmals ausgewaschen. Nun wurden die Sporen in einer Porzellanschale je eine halbe Stunde mehrmals mit 10-proz. Kalilauge gekocht und filtriert, bis das anfangs gelbliche Filtrat farblos war.

Hieran schloss sich die Seifenwäsche an, indem die Sporen mit der 30-fachen Menge einer warmen 15-proz. Schmierseifenlösung in einem grossen *Erlenmeyer*-Kolben längere Zeit kräftig geschüttelt wurden. Nach kurzem Stehen des schräggestellten Kolbens wurde die durch den suspendierten Ton schmutziggraue Seifenlösung von den abgesetzten Sporen durch allmähliches Neigen des Gefässes dekantiert, und diese Seifenbehandlung so oft wiederholt, bis das Seifenwasser nicht mehr trüb erschien. Diese Operation kann für den gröberen Anteil II, der die unverletzten Makrosporen enthält, sehr vereinfacht werden, indem die Sporen an Stelle des Absitzenlassens und Dekantierens nach dem Durchschütteln mit Seifenwasser mit Hilfe eines Siebes von den Verunreinigungen befreit werden.

Darauf wurden die Sporen wiederholt auf dieselbe Weise mit heissem Wasser gewaschen, das bei der letzten Wäsche mit Salzsäure schwach angesäuert war, und abgesaugt.

Während der Aschengehalt der Sporenmembranen aus Teil I nach dieser Behandlungsweise 0,1—0,2% betrug, war er bei den Teilen IIa und b 2—5%. Um auch diesen unter 1% herunterzudrücken, musste die ganze Operationsfolge von der Behandlung mit Flussäure an wiederholt werden.

Zur restlosen Beseitigung des Ölbitumens, soweit es nicht bereits in den Tetrachlorkohlenstoff, die Alkalilauge oder das Seifenwasser übergegangen war, wurden die Sporen einer Behandlung mit organischen Lösungsmitteln unterworfen. Zu diesem Zwecke wurden sie nacheinander mit Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Pyridin durch Erwärmen auf dem Wasserbade jedesmal solange ausgezogen, bis die Filtrate klar blieben¹⁾. Dann wurden sie zur Entfernung des Pyridins mit Eisessig, dem etwas Salzsäure zugefügt war, und dann mit heissem Wasser säurefrei gewaschen, wobei man dieses stets vor jedesmaliger Filtration längere Zeit einwirken liess.

Da sich infolge der zahlreichen Filtrationen das so erhaltene Sporopollenin stark durch Filterfasern verunreinigt erwies, so wurde es nunmehr in die 20-fache Menge Kupfer-tetramminhydroxydlösung eingetragen und unter häufigem Umschütteln zwei Tage stehen gelassen. Um erneute Verunreinigung mit Cellulose zu vermeiden, wurden die Sporenhüllen jetzt durch einen Glasfiltertiegel abgesaugt, mehrmals mit 24-proz. Ammoniak nachgewaschen und zwei Tage in verdünnter Salzsäure stehen gelassen. Nun wurden sie säurefrei gewaschen und schliesslich mit Alkohol, dann mit Äther ausgekocht, und erst an der Luft, dann im Vakuumapparat bei 100° getrocknet.

¹⁾ Dieser Anteil ist an sich sehr gering. Wir haben zu seiner Bestimmung direkt den feingemahlten Tasmanit mit organischen Lösungsmitteln ausgezogen. Nach dem Abdestillieren dieser verblieb eine bräunlichgelbe, vaselineähnliche Masse, die nach längerem Stehen zum Teil schöne Krystalle ausschied. Die Ausbeute betrug 0,2%.

Aus Teil I wurden 65 g, aus Teil IIa 35 g und aus Teil IIb 38 g, zusammen 138 g = 17% des Ausgangsmaterials Sporopollenin erhalten. Diese Ausbeute stellt natürlich infolge der beim Dekantieren der Seifenlösung unvermeidlichen Verluste nur einen Mindestwert dar.

Erwähnt sei, dass der grobe Anteil, der die zum grössten Teil unverletzten Sporenhäute enthält, stets einen höheren Aschengehalt aufweist, da die im Innern der Sporen befindlichen Verunreinigungen sich nie restlos entfernen lassen. Eine Prüfung unter dem Mikroskope zeigt dies sofort.

Aussehen und allgemeine Eigenschaften des Tasmanins sind bereits weiter oben beschrieben. Die Acetylierung und Bestimmung des Acetylgehaltes wurde wie beim *Lycopodium-Sporonin*¹⁾ vorgenommen.

0,1487 g Subst. (0,1481 g aschefrei) gaben 0,3952 g CO₂ und 0,1221 g H₂O
 0,1486 g Subst. (0,1480 g aschefrei) gaben 0,3914 g CO₂ und 0,1209 g H₂O
 0,1229 g Subst. (0,1228 g aschefrei) gaben 0,3266 g CO₂ und 0,0978 g H₂O
 0,1240 g Subst. (0,1238 g aschefrei) gaben 0,3287 g CO₂ und 0,0946 g H₂O
 0,5073 g aschefreie Subst. verbrauchten 7 cm³ 0,1-n. KOH
 0,5029 g aschefreie Subst. verbrauchten 6,6 cm³ 0,1-n. KOH

C₉₀H₁₃₄O₁₅(OH)₂

Ber. C 72,53

H 9,21

CH₃CO 5,47%

Gef. „ 72,80; 72,15; 72,54; 72,30

„ 9,22; 9,14; 8,91; 8,54

„ 5,93; 5,64%

Gewinnung des Bothrodendrins aus Moskauer Braunkohle.

200 g ausgesuchte, sporenreiche, lufttrockene Moskauer Braunkohlenstücke wurden mit dem Hammer grob zerkleinert und in einer Kaffeemühle grob gemahlen. Das Mahlgut wurde durch Sieben in zwei Anteile zerlegt, wobei der feinere Anteil I verhältnismässig sporenarm war. Jeder Anteil wurde nun für sich den folgenden Operationen unterzogen.

Zuerst wurde das Mahlgut in einem weiten Becherglas mit Tetrachlorkohlenstoff übergossen und vorsichtig unter Umrühren Schwefelkohlenstoff hinzugegeben, bis beim Stehenlassen eine Trennung des festen Anteils in zwei Schichten erfolgte. Es werden hierzu etwa $\frac{1}{4}$ der angewandten Menge Tetrachlorkohlenstoff an Schwefelkohlenstoff benötigt. Der obere Anteil, die Sporen enthaltend, wurde abgeschöpft und noch mehrmals derselben Behandlung unterworfen, bis keine Trennung mehr zu erzielen war.

Darauf wurden die Sporenmembranen so oft mit Pyridin auf dem Wasserbade erwärmt und filtriert, bis das Filtrat farblos war. Zur Entfernung des Pyridins wurden die Sporenhüllen nun im Laufe einiger Tage mit öfters erneuerter verdünnter Salzsäure stehen gelassen und mit Wasser ebenfalls durch jedesmalige längere Einwirkung säurefrei gewaschen.

¹⁾ Siehe zweite Mitteilung über die Membranen der Sporen und Pollen, *Helv.* 14, 58 (1931).

Das so vorgereinigte Material wurde jetzt mit 500 cm³ 10-proz. Kalilauge mehrere Stunden gekocht, absetzen gelassen und durch vorsichtiges Abgiessen von der dunkelbraunen trüben Lauge befreit. Diese Behandlung wurde so oft wiederholt, bis die Lauge nur noch gelblich war. Darauf wurde der Sporenrückstand mit $\frac{1}{2}$ l 10-proz. Salzsäure zwei Stunden ausgekocht, abfiltriert und nochmals mit Lauge gekocht.

Nachdem die Lauge abgegossen war, wurden die Sporen einer Seifenwäsche unterzogen, indem sie mit einer 50-fachen Menge einer warmen 15-proz. Schmierseifenlösung in einem *Erlenmeyer*-Kolben längere Zeit kräftig geschüttelt wurden. Nach kurzem Stehen des schräg gestellten Kolbens wurde die durch die Kohlenteilchen schmutzige Seifenlauge von den abgesetzten Sporen durch allmähliches Neigen des Kolbens dekantiert und diese Seifenbehandlung so oft wiederholt, bis das Seifenwasser nicht mehr trüb erschien. Dann wurden die Sporen auf ein Sieb gegeben und nochmals mit Seifenlauge auf diesem gewaschen.

Anschliessend wurden die Sporenhüllen mit heissem Wasser ausgewaschen, das bei der letzten Wäsche mit Salzsäure angesäuert war.

Als die Sporen jetzt mit der Lupe geprüft wurden, zeigte es sich, dass an den Sporenfragmenten, die aus dem Anteil I gewonnen waren, keine dunkle humitische Substanz klebte, während die unverletzten Sporenhüllen des Anteils II noch Sporen aufwiesen, an denen dunkle Partikel hafteten. Eine nochmalige Wiederholung der gesamten Reinigungsoperationen verminderte zwar diese Anteile beträchtlich, doch war keine restlose Entfernung zu erreichen. Ein Teil dieser Sporen wurde, um sie unverletzt zu erhalten, durch Auslesen unter der Lupe gereinigt. Um aber bequemer zum Ziel zu kommen, wurde der Hauptteil der Sporen nach dem Trocknen wiederholt in der Mühle fein zermahlen. Durch diese mechanische Behandlung wird die humitische Substanz von den Membranen abgelöst. Schon bei der nun wiederholten Trennung mit dem Tetrachlorkohlenstoff-Schwefelkohlenstoffgemisch liessen sich die dunklen Verunreinigungen weitgehend entfernen. Der Rest wurde durch die anschliessende Seifenwäsche eliminiert. Schliesslich wurde das Bothrodendrin mit Kupferoxyd-Ammoniak-Lösung usw., wie beim Tasmanin beschrieben, behandelt. Erhalten wurden aus Anteil I 7 g, aus Anteil II 10 g, zusammen 17 g = 8,5 %.

Aussehen und allgemeine Eigenschaften des Bothrodendrins¹⁾ siehe weiter oben. Acetylierung und Acetylbestimmung erfolgten nach Fussnote S. 76.

¹⁾ Abbildungen des Bothrodendrins und Tasmanins werden wir a. a. O. bringen.

sierter Hexahydrochloride¹⁾. Von diesen ist die eine Komponente, die ca. $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{5}$ der Gesamtmenge ausmacht, in heissem Aceton so gut wie unlöslich und schmilzt, aus Essigester krystallisiert, bei 143—145°. Das andere Hexahydrochlorid löst sich in warmem Aceton leichter und kann daraus umkrystallisiert werden. Es zeigt den Schmelzpunkt 108—110°. Unser synthetischer Kohlenwasserstoff verhält sich genau ebenso. Das in Aceton schwer lösliche Hexahydrochlorid macht auch hier ca. $\frac{1}{5}$ der ganzen Substanzmenge aus, schmilzt umkrystallisiert bei 144—145° und zeigt, mit der entsprechenden Verbindung aus natürlichem Squalen gemischt, keine Schmelzpunktsdepression; das in Aceton leichter lösliche Isomere ($\frac{4}{5}$) schmilzt bei 108—110° und behält auch in Mischung mit dem korrespondierenden Derivat aus Natursqualen den Schmelzpunkt genau bei.

Herr Dr. E. Brandenberger, Mineralogisches Institut d. Techn. Hochschule, Zürich, hatte die Freundlichkeit, das höher schmelzende der beiden isomeren Squalen-hexahydrochloride krystallographisch zu untersuchen. Das Ergebnis ist folgendes:

Die krystallographische und krystalloptische Untersuchung des natürlichen Squalen-hexahydrochlorids und des synthetischen Squalen-hexahydrochlorids hat zwischen den beiden Präparaten keinen Unterschied feststellen lassen. In beiden Fällen liegen Kryställchen von rhombenförmiger, dünnblättriger Gestalt vor, deren Symmetrie nach der Optik rhombisch oder sehr angenähert rhombisch sein muss. In der Hauptsache sind nur die Formen $m(110)$ und $c(001)$ vertreten, denen sich selten $b(010)$ zugesellt. Der Winkel $(110):(110)$ ist ca. 59°, sodass $a:b = 0,56:1$. Optische Orientierung: $n_\alpha \parallel b$, $n_\beta \parallel a$, $n_\gamma \parallel c$; optischer Charakter: negativ. — Röntgenaufnahmen an den Pulvern der beiden Präparate gaben mit Fe-K-Strahlung 11 Linien, welche nach Lage und Intensität übereinstimmen.

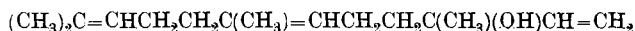
An der Identität des natürlichen und synthetischen Kohlenwasserstoffs ist daher nicht zu zweifeln.

Die Ausbeute an isoliertem Squalen-hexahydrochlorid, bezogen auf angewandtes Farnesyl-bromid, beträgt (bei Verwendung von Magnesium) ca. 7%. Unter Berücksichtigung des Verlustes, der bei der Überführung von Squalen in Squalen-hexahydrochlorid eintritt, muss sie jedoch auf ca. 20% veranschlagt werden. Sie wäre zweifellos grösser, wenn es gelingen würde, ein reines Farnesyl-bromid oder -chlorid herzustellen. Bisher ist uns dies nicht möglich gewesen. Wie bei den Halogenderivaten ähnlich gebauter, ungesättigter Kohlenwasserstoffe findet auch in unserem Fall eine teilweise Wanderung der Halogenatome statt, so dass sich Chloride bzw. Bromide mit tertiär gebundenem Halogen bilden. Derartige Halogenwanderungen sind bekanntlich bei Molekeln vom Typus des Farnesyl-bromids die Regel, und zwar ist der Vorgang reversibel:



¹⁾ I. M. Heilbron, Kamm und Owens, Soc. 1926, 1639.

In Übereinstimmung damit ist es daher auch möglich, vom Nerolidol



aus zu einem Gemisch von Bromverbindungen zu gelangen, das beim Umsatz mit Magnesium oder Kalium Squalen ergibt. Die Ausbeute an Kohlenwasserstoff ist nicht viel schlechter als bei Benützung von Farnesol als Ausgangsmaterial.

Die Synthese des Squalens ist die erste Synthese eines natürlich vorkommenden Triterpens. Die rasche Konstitutionsaufklärung und die künstliche Darstellung dieses Kohlenwasserstoffs sind nur dank den ausgedehnten und gründlichen Arbeiten möglich gewesen, die *I. M. Heilbron* in den letzten Jahren an der Verbindung ausführte. Herrn Prof. *Heilbron* sind wir für die freundliche Überlassung eines Squalenpräparates zu Dank verpflichtet.

Die bezüglich der Squalenkonstitution neu gewonnene Erkenntnis scheint uns noch in zwei anderen Beziehungen bemerkenswert zu sein. Einmal erwächst aus ihr den „symmetrischen“ Formeln für Lycopin und Carotin, die wir aus anderen Erwägungen vorgeschlagen hatten, eine sehr starke Stütze, was umso willkommener ist, als diese Pigmente wohl auf lange Zeit hinaus einer synthetischen Gewinnung noch unzugänglich bleiben werden.

Sodann zwingt der molekulare Bau des Squalens zu Betrachtungen über die Struktur sogenannter hochpolymerer Verbindungen. Die Terpene, Sesquiterpene und Diterpene lassen sich, soweit sie heute erforscht sind, auf eine Kette normal konjugierter Isoprenreste zurückführen, die man sich durch sukzessives Aneinanderreihen von 2,3,4 Isoprenresten entstanden denken kann. Schon beim Triterpen Squalen und bei den von Tetraterpenen sich ableitenden Carotinoiden ist dies aber nicht mehr der Fall, sondern hier erfolgt die Synthese offenbar aus zwei vorgebildeten Hälften (Farnesol bzw. Phytol), und zwar derart, dass eine Verlängerung der Kette in der neuen Molekel nach demselben Prinzip nicht möglich ist. Es erscheint daher zweifelhaft, ob noch höher molekulare Isoprenderivate, etwa Kautschuk, dessen Molekel nach *Staudinger* ca. 1000 Isoprenreste umfassen soll, wirklich eine Kette normal konjugierter Isoprenreste repräsentieren. Solche Anschauungen, an einem inhomogenen Material abgeleitet, finden jedenfalls bisher kein Analogon in der Chemie der einfacher gebauten Tri- und Tetraterpene. Es wäre nicht überraschend, wenn sich einmal ergeben würde, dass dem Bau des Kautschuks und anderer hochmolekularer Stoffe eine durchaus andere Idee zugrunde liegt.

Über die biologische Bedeutung des Squalens wissen wir noch wenig. Es besteht jedoch die Möglichkeit, dass in dem Kohlenwasserstoff die oder eine Muttersubstanz des Cholesterins und seiner Verwandten vorliegt. Die Konstitution des Cholesterins und der Gallen-

säuren ist zwar in wesentlichen Punkten noch ungeklärt¹⁾; so weit sich deren Formeln aber heute übersehen lassen, bestehen keine Schwierigkeiten, Strukturbilder, wie sie hier in Frage kommen, durch Aufrollen und vierfachen Ringschluss der Squalenmolekel, der unter gleichzeitiger Abspaltung von 3 Methylseitenketten verlaufen würde, zu konstruieren. In diesem Zusammenhang ist es von Interesse, dass *André* und *Canal*²⁾ kürzlich feststellten, dass Cholesterin- und Squalengehalt im jungen und alten Hai reziprok zu sein scheinen, insofern, als beim jungen Tier das Cholesterin, beim alten Squalen quantitativ überwiegt.

Der Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich sind wir für Gewährung von Mitteln, mit denen die vorliegende Arbeit teilweise ausgeführt wurde, zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil.

*Die Bromierung von Farnesol und Nerolidol*³⁾.

10 g Farnesol oder Nerolidol (3 Mol) werden, gemischt mit 1 g trockenem Pyridin ($\frac{2}{3}$ Mol), in 5 g Phosphortribromid (1,2 Mol), die auf etwa -5° abgekühlt sind, im Laufe einer Stunde unter Umschwenken eingetropft. Die Reaktion verläuft unter Abscheidung von Pyridin-chlorhydrat und Nebelbildung ziemlich stürmisch. Das Gemisch liessen wir über Nacht bei Zimmertemperatur stehen, gossen es dann in eine eiskalte Natriumbicarbonatlösung ein und spülten den Kolbeninhalt mit Äther und Wasser in einen Scheidetrichter, den man bis zur Beendigung der Kohlendioxydentwicklung schüttelt. Die ätherische Lösung des Bromids wird nun nacheinander mit verdünnter Schwefelsäure, Natriumbicarbonatlösung und Wasser gewaschen. Die dabei auftretenden Emulsionen lassen sich durch Zusatz von etwas Natriumsulfat beheben. Die Ätherlösung wird mit Natriumsulfat getrocknet, eingedampft und im Vakuum destilliert. Die Flüssigkeit siedet unter 1 mm Druck bei $125-140^{\circ}$, ohne dass eine Hauptfraktion abgetrennt werden kann. Die Destillation verläuft besonders gegen Ende unter Zersetzung, welche sich durch Ansteigen des Drucks anzeigt. Bei grösseren Ansätzen wird die Destillation daher zweckmässig in mehreren Portionen vorgenommen. Das erhaltene Bromid, von dem ein bis 130° übergehender Vorlauf abgetrennt war, zeigte folgenden Bromgehalt:

0,0148 g Subst.	gaben	0,00665 g AgBr
0,0413 g Subst.	gaben	0,01888 g AgBr
$C_{15}H_{25}Br$	Ber.	Br 28,07%
	Gef.	„ 19,12; 19,45%

¹⁾ Vgl. z. B. die letzte Abhandlung von *H. Wieland* und *F. Vocke*. Z. physiol. Ch. **191**, 69 (1930).

²⁾ Bl. [4] **45**, 498 (1929).

³⁾ Unsere Arbeitsmethode lehnt sich an die von *Juvala* (B. **63**, 1990 (1930)) für ähnliche ungesättigte Alkohole angegebene an.

Eine Wiederholung der Destillation ist nicht zweckmässig, da der Bromgehalt dabei sinkt. Es entstand ein Vorlauf von Sdp._{0,7 mm} 110—120° mit 8,1% Br und eine Fraktion Sdp._{0,6 mm} 125—130° mit 17,3% Br. Für die Umsetzungen mit Kalium und Magnesium wurde daher jeweils das gesamte Destillat, welches unter 1 mm zwischen 125—140° übergang und dessen Menge aus 10 g Farnesol oder Nerolidol etwa 9 g beträgt, verwendet.

In einem Vorversuch ist die Chlorierung mit Phosphorpentachlorid in petrolätherischer Lösung unter Zusatz von wasserfreier Soda in der Kälte vorgenommen worden. Das Reaktionsprodukt war aber sehr dunkel gefärbt und liess sich nur zu geringem Teil im Hochvakuum destillieren. In einem weiteren Versuch wurde die Bromierung mit 1 Mol Phosphortribromid auf 1 Mol Farnesol unter Zusatz von $\frac{1}{2}$ Mol Pyridin durchgeführt. Das erhaltene Produkt glich demjenigen der Bromierung, die oben beschrieben ist, doch lag der Bromgehalt bei nur 16,5%, und die Ausbeute an Squalen nach dem Behandeln mit Kalium war etwas geringer. Ein Versuch mit dem nach *Hagen Smit*¹⁾ dargestellten Farnesylchlorid ergab, mit Kalium kondensiert und in ätherischer Lösung mit Salzsäure gefällt, keine bessere Ausbeute an Squalen-hexahydrochlorid als bei Verwendung des Farnesyl-bromids. Die oben angeführte Darstellungsweise erscheint daher als die vorteilhafteste.

Kondensation von Farnesyl-bromid oder Nerolidyl-bromid mit Kalium.

In 9 g rohes Farnesyl- oder Nerolidyl-bromid wurden im Laufe einer Stunde bei 100° 3 g Kalium in erbsengrossen Stücken eingetragen und durch kurzes Schütteln nach dem Schmelzen jeweils pulverisiert. Das Kalium verschwindet anfänglich rasch unter Abscheidung von Kaliumbromid (in einem Falle wurde alles Kalium auf einmal eingetragen, wobei die Temperatur unter Zersetzung des Kolbeninhaltes bis zur Entzündung des Kaliums stieg). Nachdem die gesamte Kaliummenge zugegeben ist, steigert man die Temperatur des Ölbadess auf etwa 135° und hält sie eine halbe Stunde auf dieser Temperatur. Nach dem Erkalten wird der Kolben vorsichtig mit absolutem Äther ausgespült und die Ätherlösung zur Zurückhaltung des überschüssigen Kaliums durch Glaswolle filtriert. Die filtrierte Lösung haben wir mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Eindampfen erhielten wir beim Destillieren unter 1 mm Druck folgende Fraktionen: Vorlauf Sdp._{1 mm} 100—120° 3,5 g; Squalenfraktion Sdp._{1 mm} 210—240° 2 g; Kolbenrückstand etwa 1,5 g, die sich bis 300° ebenfalls destillieren lassen, aus denen jedoch kein Squalen-hydrochlorid beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung ausfällt.

Die Squalenfraktion wird mit dem dreifachen Volumen Äther oder mit Aceton, welches vorher mit Chlorwasserstoff gesättigt worden war, übergossen und dann Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Dabei beginnt bald die Krystallisation des Squalen-hexahydrochlorids, welche durch Stehen in der Kälte noch weiter zunimmt. Ausbeute 0,05 bis 0,15 g. Das Rohprodukt zeigte, mit Äther ausgewaschen, einen Schmelzpunkt von 107—112° (unscharf) und konnte nach den Angaben von *Heilbron*¹⁾ in das bei 108—110° und das bei 144—145° schmelzende Isomere zerlegt werden. Die Mischschmelzpunkte mit den aus natürlichem Squalen dargestellten Präparaten zeigen keine Depression.

Umsatz von Farnesyl- und Nerolidyl-bromid mit Magnesium.

15 g unreines Nerolidyl-bromid wurden mit 1,7 g Magnesiumspänen, die zum Teil mit Methyljodid aktiviert worden waren, und 50 cm³ absolutem Äther 5 Stunden lang am Rückflusskühler erwärmt. Eine heftige Reaktion war nicht zu bemerken, doch begann nach etwa 2 Stunden die Ausscheidung von farblosen Krystallen, die wahrscheinlich aus Magnesiumbromid oder dessen Ätherat bestanden. Nach dem Erkalten haben wir die Ätherlösung in Eiswasser gegossen, den Kolbenrückstand mit Äther nachgespült und die vereinigten Flüssigkeiten mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Nach dem Durchschütteln war die Ätherschicht klar. Sie wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet, eingedampft und destilliert. Der Vorlauf ging unter 1 mm in der Hauptsache bei 100—115° über (7 g). Dann folgte bei 130—150° unter Zersetzung ein braun gefärbtes Destillat (½ g), welches wahrscheinlich aus nicht umgesetztem Bromid bestand. Die Squalenfraktion destillierte wieder als unscharfe Fraktion (3 g) von 210—240° und wurde in ätherischer Lösung in das Hexahydrochlorid übergeführt, welches sich wie das mit Kalium erhaltene Produkt verhielt. Ausbeute: 0,55 g.

Aus 28 g rohem Farnesyl-bromid wurde mit 2,7 g Magnesium bei ganz analogem Arbeiten ein Vorlauf von 12,5 g erhalten, der in der Hauptsache unter 1,5 mm bei 105—112° überging, dann folgte unter Zersetzung bei Sdp._{1,5 mm} 130—150° unverändertes Bromid. Die Squalenfraktion, Sdp._{1,1–1,2 mm} 215—240°, wog 6,8 g. Aufgenommen in 15 g mit Chlorwasserstoff gesättigtem Aceton schied sich nach dem Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung daraus 1,3 g Squalen-hexahydrochlorid ab, welche die mehrfach erwähnten Eigenschaften besaßen. Auch hier führten wir die Zerlegung in die beiden Fraktionen vom Smp. 144—145° und Smp. 108—110° aus.

¹⁾ l. c.

Da unter denselben Bedingungen aus 1 g Natursqualen 0,5 g Squalen-hexahydrochlorid entstanden, so darf die aus 28 g rohem Farnesyl-bromid gebildete Squalenmenge auf ca. 2,6 g veranschlagt werden. Unter Berücksichtigung des Umstandes, dass das verwendete rohe Farnesyl-bromid nur ca. $\frac{2}{3}$ des theoretisch erforderlichen Bromgehalts aufwies, errechnet sich die ungefähre Squalenausbeute auf gegen 20%.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Zur Kinetik der Umwandlung der verschiedenen Formen und Hydratstufen des Calciumsulfats

(vorläufige Mitteilung)

von **Walter Feitknecht**.

(6. XII. 30.)

I. Einleitung.

Während die Gleichgewichtsbeziehungen der verschiedenen Formen und Hydratstufen des Calciumsulfats durch die klassischen Arbeiten *van't Hoff's* und seiner Schüler¹⁾ weitgehend aufgeklärt sind, kann man sich nach dem vorliegenden Versuchsmaterial noch kein deutliches Bild vom Mechanismus der gegenseitigen Umwandlung machen. Die Untersuchungen über die Gleichgewichtsbedingungen haben ergeben, dass bis zu einer Temperatur von 65° das Dihydrat, oberhalb dieser Temperatur der natürliche Anhydrit beständig ist. Die beiden andern Formen, der lösliche Anhydrit und das Halbhhydrat sind unter allen realisierbaren Verhältnissen metastabil. Bei der Entwässerung des Dihydrats scheint stets zuerst Halbhhydrat zu entstehen; dieses geht langsam in löslichen Anhydrit und letzterer bei stärkerem Erhitzen in natürlichen über. Die Umsetzung verläuft demnach im Sinne der Stufenregel.

Die Entwässerung des Dihydrats ist schon von verschiedenen Seiten messend verfolgt worden²⁾. Diese Untersuchungen, besonders diejenigen von *Linck* und *Jung* sowie von *Davis* und *Eyre* bestätigen die von *Neugebauer*³⁾ angezweifelte Existenz zweier wasserfreier Modifikationen. Aus tensi-eudiometrischen Messungen schliessen *Linck* und *Jung*, dass das Wasser im Halbhhydrat zeolithartig ge-

¹⁾ *van't Hoff*, *Armstrong*, *Hinrichsen*, *Weigert* und *Just*, Z. physikal. Ch. **45**, 257 (1903).

²⁾ *Davis* und *Eyre*, Proc. Roy. Soc. London **104**, 512 (1922); *Linck* und *Jung*, Z. anorg. Ch. **137**, 407 (1924); *Budnikoff*, Koll. Z. **46**, 97 (1928).

³⁾ Koll. Z. **31**, 40, (1921).

Da unter denselben Bedingungen aus 1 g Natursqualen 0,5 g Squalen-hexahydrochlorid entstanden, so darf die aus 28 g rohem Farnesyl-bromid gebildete Squalenmenge auf ca. 2,6 g veranschlagt werden. Unter Berücksichtigung des Umstandes, dass das verwendete rohe Farnesyl-bromid nur ca. $\frac{2}{3}$ des theoretisch erforderlichen Bromgehalts aufwies, errechnet sich die ungefähre Squalenausbeute auf gegen 20%.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Zur Kinetik der Umwandlung der verschiedenen Formen und Hydratstufen des Calciumsulfats

(vorläufige Mitteilung)

von **Walter Feitknecht**.

(6. XII. 30.)

I. Einleitung.

Während die Gleichgewichtsbeziehungen der verschiedenen Formen und Hydratstufen des Calciumsulfats durch die klassischen Arbeiten *van't Hoff's* und seiner Schüler¹⁾ weitgehend aufgeklärt sind, kann man sich nach dem vorliegenden Versuchsmaterial noch kein deutliches Bild vom Mechanismus der gegenseitigen Umwandlung machen. Die Untersuchungen über die Gleichgewichtsbedingungen haben ergeben, dass bis zu einer Temperatur von 65° das Dihydrat, oberhalb dieser Temperatur der natürliche Anhydrit beständig ist. Die beiden andern Formen, der lösliche Anhydrit und das Halbhhydrat sind unter allen realisierbaren Verhältnissen metastabil. Bei der Entwässerung des Dihydrats scheint stets zuerst Halbhhydrat zu entstehen; dieses geht langsam in löslichen Anhydrit und letzterer bei stärkerem Erhitzen in natürlichen über. Die Umsetzung verläuft demnach im Sinne der Stufenregel.

Die Entwässerung des Dihydrats ist schon von verschiedenen Seiten messend verfolgt worden²⁾. Diese Untersuchungen, besonders diejenigen von *Linck* und *Jung* sowie von *Davis* und *Eyre* bestätigen die von *Neugebauer*³⁾ angezweifelte Existenz zweier wasserfreier Modifikationen. Aus tensi-eudiometrischen Messungen schliessen *Linck* und *Jung*, dass das Wasser im Halbhhydrat zeolithartig ge-

¹⁾ *van't Hoff*, *Armstrong*, *Hinrichsen*, *Weigert* und *Just*, Z. physikal. Ch. **45**, 257 (1903).

²⁾ *Davis* und *Eyre*, Proc. Roy. Soc. London **104**, 512 (1922); *Linck* und *Jung*, Z. anorg. Ch. **137**, 407 (1924); *Budnikoff*, Koll. Z. **46**, 97 (1928).

³⁾ Koll. Z. **31**, 40, (1921).

bunden ist und unter kontinuierlicher Änderung des Dampfdruckes abgegeben wird. Die Bestätigung dieser Auffassung findet *Jung*¹⁾ in der Identität der *Debye-Scherrer*-Diagramme von Halbhydrat und löslichem Anhydrit.

Zu weitem Schlüssen über die Kinetik der Umsetzungsvorgänge lassen sich die erwähnten Untersuchungen nicht verwerten. Die Messungen müssen zu diesem Zwecke im Hochvakuum ausgeführt werden, um alle sekundären Störungen, die durch die behinderte Diffusion hervorgerufen werden, auszuschalten.

Zur vorläufigen Orientierung wurden die zu untersuchenden Proben in einem Pistolenexsikkator im Hochvakuum über Phosphor-pentoxyd erhitzt und die Entwässerungsgeschwindigkeit durch Bestimmung der Gewichtsabnahme durch Wägen ermittelt. Zur Identifizierung der unter verschiedenen Bedingungen entstehenden Produkte wurden *Debye-Scherrer*-Diagramme aufgenommen. Diese Vorversuche lassen es lohnend erscheinen, die Untersuchungen, wie beabsichtigt, mit verfeinerter Methodik fortzusetzen.

II. Die Entwässerung des Dihydrats.

Das verwendete Dihydrat wurde durch Fällen von verdünnter Calciumchloridlösung mit der äquivalenten Menge von Schwefelsäure erhalten, es bestand aus kleinen blättrigen oder nadeligen Krystallen.

Wird dieses Material in Mengen von ca. 0,5 g in der angedeuteten Weise im Hochvakuum entwässert, so zeigt die Kurve, die die Geschwindigkeit der Zersetzung in Abhängigkeit von der Zeit wiedergibt, einen S-förmigen Verlauf. Es ist dies eine bei Reaktionen fester Stoffe sehr häufig gefundene Form der Geschwindigkeitskurve²⁾.

Diese Art des Reaktionsverlaufs ist bei Systemen fest/gasförmig darauf zurückzuführen, dass die Umsetzung nur von einzelnen lokalisierten Stellen, den Keimen, ausgeht und sich von diesen weiter ausbreitet, indem nur Molekeln in Reaktion treten, die in der Zwischenschicht zwischen beiden festen Phasen liegen. Bei gut ausgebildeten Krystallen müssen sich die Keime zuerst bilden; die Reaktion verläuft demnach am Anfang nur langsam und wird rascher mit der Vergrößerung der Ausdehnung der Zwischenschicht.

Bei der Zersetzung des Calciumsulfat-dihydrats ist die Zeit, die zur Keimbildung notwendig ist, stark von der Temperatur abhängig. Sie wird mit sinkender Temperatur so gross, dass das durch Fällen erhaltene Material bei 20° auch im Hochvakuum

¹⁾ Z. anorg. Ch. **142**, 73 (1925).

²⁾ Vgl. *Feilke*, Über topochemische Umsetzungen fester Stoffe in Flüssigkeiten, in Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie, Bd. **20**, Heft 8 (1930).

viele Stunden ohne Wasserabgabe aufbewahrt werden kann, ob-
schon sein normaler Dampfdruck nach *van't Hoff* und seinen Mit-
arbeitern bei dieser Temperatur 12,7 mm beträgt.

Nach Bildung einer genügenden Anzahl von Keimen verläuft die
Reaktion über ein grösseres Zeitintervall mit fast konstanter Ge-
schwindigkeit, um sich ungefähr bei einem Wassergehalt, der der
Zusammensetzung des Halbhydrats entspricht, allmählich zu ver-
langsamen. Der Temperaturkoeffizient dieser konstanten Reaktions-
geschwindigkeit ist von der gleichen Grössenordnung wie der Tem-
peraturkoeffizient des Zersetzungsdruckes des Dihydrats. Das
vorliegende Material ist aber noch zu unvollständig, um sich zu
weitergehenden theoretischen Schlüssen verwerten zu lassen.

Calciumsulfat-dihydrat und sein Zersetzungsprodukt ergeben
zwei verschiedene *Debye-Scherrer*-Diagramme¹⁾. Das Diagramm der
bis zur Verlangsamung der Gewichtsabnahme entwässerten Produkte
ist stets identisch mit demjenigen des krystallisierten Halbhydrats
und des Stuckgipses. Auch bei Verwendung von grobkrystallisiertem
Ausgangsmaterial zeigen die Diagramme stets schöne scharfe Linien
ohne Verbreiterung oder Auflösung in Punkte. Daraus folgt, dass
die Teilchen des Zersetzungsproduktes von der Grössenordnung
 10^{-4} bis 10^{-8} sind. Beim Austritt des Wassers aus den Krystallen
des Dihydrats ordnen sich demnach die übrig bleibenden Molekeln
in der Zwischenschicht zu neuen Gitterbruchstücken von Halb-
hydrat von der angegebenen Grössenordnung; es entstehen so
hochdisperse Pseudomorphosen.

III. Die Entwässerung des Halbhydrates.

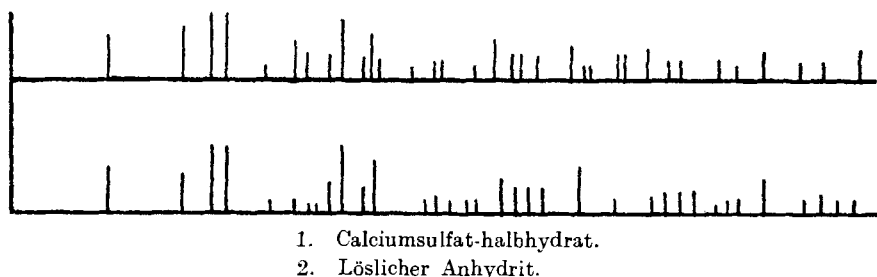
Die Entwässerungsgeschwindigkeit des Dihydrats verlangsamt
sich allmählich, wenn das Zersetzungsprodukt die Zusammensetzung
des Halbhydrats angenommen hat, ohne eine Diskontinuität zu
zeigen, und der Wassergehalt nähert sich asymptotisch dem Werte
Null.

Um nähern Einblick in den Zersetzungsmechanismus des Halb-
hydrats zu erlangen, erscheint es zweckmässiger von der nach der
Vorschrift *van't Hoff's* hergestellten krystallisierten Verbindung
auszugehen. Wird diese in analoger Weise wie das Dihydrat im
Hochvakuum über Phosphorpentoxyd erhitzt, so beobachtet man
keine Induktionsperiode, die Geschwindigkeit der Wasserabgabe
ist vielmehr am Anfang am grössten und verlangsamt sich allmählich;
die letzten Wasserreste sind nur sehr schwer zu entfernen.

¹⁾ Vgl. *Jung*, l. c. Die eigenen Diagramme von Dihydrat, Halbhydrat und natür-
lichem Anhydrit stimmen im wesentlichen mit denen von *Jung* überein; sie brauchen
demnach für den Fall des Dihydrats und des natürlichen Anhydrits nicht nochmals
wiedergegeben zu werden. Über den Unterschied der Diagramme des Halbhydrats und
des löslichen Anhydrits vgl. weiter unten.

Die Zersetzungsgeschwindigkeit nimmt mit sinkender Temperatur ab. Da aber eine Induktionsperiode fehlt, nicht erst Keimbildung stattfinden muss, so ist sie auch bei gewöhnlicher Temperatur noch so gross, dass im Laufe eines halben Tages der grösste Teil des Wassers abgegeben wird.

Die *Debye-Scherrer*-Diagramme des Halbhydrats und seines im Hochvakuum erhaltenen Zersetzungsproduktes, des löslichen Anhydrites, erwiesen sich zuerst, in Übereinstimmung mit *Jung*, als identisch. Da aber der lösliche Anhydrit schon beim Liegen an der Luft wieder Wasser aufnimmt, so wurde vermutet, dass er sich eventuell beim Einfüllen in die *Mark*-Röhrchen für die Röntgenaufnahme veränderte. Es wurde deshalb das Halbhydrat in die Röhrchen eingefüllt, die Entwässerung im Hochvakuum vorgenommen und nachher die Röhrchen mit Wachs möglichst rasch luftdicht zugeklebt. In diesem Falle erwiesen sich die *Debye-Scherrer*-Diagramme als wesentlich verschieden von dem des Halbhydrats (Fig. 1). Mehrere der intensiven Linien mit geringem Ablenkungswinkel stimmen zwar in beiden Fällen im wesentlichen miteinander überein. Die meisten der schwächeren Linien zeigen dagegen eine ganz andere Anordnung. Im Gegensatz zu *Jung* muss demnach geschlossen werden, dass der lösliche Anhydrit ein vom Halbhydrat verschiedenes Gitter hat, bei dem allerdings einige der dicht besetzten Flächen identische Abstände aufweisen.



Anmerkung: Die Röntgenaufnahmen wurden in der bei frühern Arbeiten (vgl. *Helv.* 13, 22 (1930)) benutzten Apparatur aufgenommen, Kupferstrahlung bei einem Kameradurchmesser von 57,3 mm; die Wiedergabe erfolgte in der üblichen schematischen Weise mit Reduktion auf $\frac{3}{4}$ der natürlichen Grösse.

Die *Debye-Scherrer*-Diagramme von unvollständig entwässerten Proben erweisen sich als Zwischenstufen und nicht als Superposition der beiden Diagramme. Bei mehreren der Linien lässt sich mit Abnahme des Wassergehaltes eine kontinuierliche Verschiebung in die neue Lage nachweisen.

Wird das Halbhydrat nicht pulverisiert verwendet, so sind bei dem daraus erhaltenen löslichen Anhydrit die Linien des Diagramms in einzelne Punkte aufgelöst; es hat demnach kein Zerfall

der Halbhydratkrystalle in ein disperses Produkt stattgefunden. Unter dem Mikroskop zeigen die entwässerten Nadeln einige wenige quer zu der Längsachse liegende parallele Risse.

Beim Liegen an der Luft findet Rückverwandlung in Halbhydrat statt; auch hierbei bleiben entsprechend den Röntgenaufnahmen die Krystalle erhalten ohne zu zerfallen.

Die Form der Entwässerungskurve und die röntgenographischen Beobachtungen stimmen miteinander darin überein, dass der Übergang vom Halbhydrat zum löslichen Anhydrit nicht auf einer diskontinuierlichen Phasenänderung in einer Zwischenschicht beruht, wie bei der Entwässerung des Dihydrats. Das Wasser diffundiert vielmehr allmählich aus dem Gitter heraus, wobei sich dieses entsprechend ändert, ohne aber zusammenzubrechen und neu zu orientieren. Nur an wenigen Stellen entstehen infolge der durch die Kontraktion verursachten Spannungen orientierte Risse. Die Zersetzung geht demnach nicht von einzelnen Keimen aus, sondern erfolgt zugleich durch die ganze feste Phase hindurch, und das Entwässerungsprodukt besteht aus Krystallen von der gleichen Grössenordnung und wahrscheinlich auch Orientierung, aber von anderer Gitterordnung, wie das Ausgangsmaterial, nicht aus hochdispersen Pseudomorphosen.

Bei der Wiederwässerung erfolgt die Wasseraufnahme in ganz entsprechender Weise. Diese Vorstellungen decken sich mit der Auffassung von *Linck* und *Jung*, dass das Wasser im Halbhydrat zeolithartig gebunden ist.

IV. Die Umwandlung von löslichem in natürlichen Anhydrit.

Die *Debye-Scherrer*-Diagramme von löslichem und natürlichem Anhydrit sind wesentlich voneinander verschieden; allerdings haben einige der intensiveren Linien fast identische Lagen.

Wie schon erwähnt, ist der lösliche Anhydrit stets die unstabilere Modifikation. Bei tiefen Temperaturen ist aber die Umwandlungsgeschwindigkeit sehr gering und wird erst um 300° herum rasch; sie scheint einen grossen Temperaturkoeffizienten zu besitzen.

Unvollständig umgewandelte Proben zeigen die Linien beider Diagramme nebeneinander, bestehen also aus einem Gemisch beider Modifikationen. Die Umwandlung beruht demnach auf einer sprunghaften Änderung des Raumgitters.

Diese polymorphe Umwandlung führt zunächst zu einem hochdispersen Produkt. Beim weitem Erhitzen auf höhere Temperatur findet Rekristallisation und starke Teilchenvergrösserung statt, was sich bei den *Debye-Scherrer*-Diagrammen darin äussert, dass die Linien in Punkte aufgelöst sind.

Die Bildung von natürlichem Anhydrit und dessen Rekrystallisation sind die Ursachen für die geringe Reaktionsfähigkeit des totgebrannten Gipses.

Es ist beabsichtigt, die Umwandlung von löslichem in natürlichen Anhydrit ebenfalls näher zu verfolgen.

Pittsburgh und Bern, Anorg. Laboratorium der Universität.

Die Elektrolyse der Salze der normalen Buttersäure und damit zusammenhängende Fragen

von Fr. Fichter und Adolf Bürgin¹⁾.

(8. XII. 30.)

1. Das Problem.

Während die Acetate bei der Elektrolyse mit guter Ausbeute Äthan liefern, neigen die nächsten Homologen der Essigsäure mehr zur Bildung ungesättigter Kohlenwasserstoffe von gleicher Kohlenstoffatomzahl wie das der Säure zu Grunde liegende Kohlenwasserstoffradikal; Propionate liefern als Hauptprodukt²⁾ Äthylen, n-Butyrate Propylen, und erst bei der n-Valeriansäure und noch mehr bei der n-Caprönsäure bekommt die Kolbe'sche Elektrosynthese wieder die Oberhand. Verzweigung der Kohlenstoffkette begünstigt die Olefinbildung.

Die Entstehung der Olefine kann durch die sog. Entladungstheorie nur auf Umwegen erklärt werden; erst die Peroxyd-Hypothese³⁾ hat eine brauchbare Deutung für das wechselnde Verhalten der homologen Fettsäuren geschaffen, indem sie als primäres Produkt stets Diacyl-peroxyde $R \cdot COO \cdot OOC \cdot R$ annimmt. Diese Peroxyde sind nun mehr oder weniger leicht hydrolysierbar; unterliegen sie schon unmittelbar nach ihrer Entstehung der Hydrolyse, so entstehen Persäuren $R \cdot COOOH$, die leicht durch Erwärmung in Alkohole und Kohlendioxyd bzw. bei etwas höherer Temperatur⁴⁾ in Alkylene, Wasser und Kohlendioxyd zerfallen.

¹⁾ Auszug aus der Diss. *Adolf Bürgin*, Basel 1930. Kurze vorläuf. Mitteilungen über einzelne Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung siehe Tr. Am. El. chem. Soc. **56**, 475 (1929) und Helv. **13**, 94 (1930).

²⁾ *L. Bermejo* und *L. Blas*, An. Soc. espan. fis. quim. **28**, 706 (1930) haben durch Elektrolyse des Zinkpropionats gute Ausbeuten an Butan erzielt.

³⁾ Zusammenfassung siehe J. Soc. chem. Ind. **48**, T. 347 (1929).

⁴⁾ Über die Temperatur an arbeitenden Anoden siehe *Fr. Fichter*, Helv. **13**, 89 (1930).

Die Bildung von natürlichem Anhydrit und dessen Rekrystallisation sind die Ursachen für die geringe Reaktionsfähigkeit des totgebrannten Gipses.

Es ist beabsichtigt, die Umwandlung von löslichem in natürlichen Anhydrit ebenfalls näher zu verfolgen.

Pittsburgh und Bern, Anorg. Laboratorium der Universität.

Die Elektrolyse der Salze der normalen Buttersäure und damit zusammenhängende Fragen

von Fr. Fichter und Adolf Bürgin¹⁾.

(8. XII. 30.)

1. Das Problem.

Während die Acetate bei der Elektrolyse mit guter Ausbeute Äthan liefern, neigen die nächsten Homologen der Essigsäure mehr zur Bildung ungesättigter Kohlenwasserstoffe von gleicher Kohlenstoffatomzahl wie das der Säure zu Grunde liegende Kohlenwasserstoffradikal; Propionate liefern als Hauptprodukt²⁾ Äthylen, n-Butyrate Propylen, und erst bei der n-Valeriansäure und noch mehr bei der n-Caprönsäure bekommt die Kolbe'sche Elektrosynthese wieder die Oberhand. Verzweigung der Kohlenstoffkette begünstigt die Olefinbildung.

Die Entstehung der Olefine kann durch die sog. Entladungstheorie nur auf Umwegen erklärt werden; erst die Peroxyd-Hypothese³⁾ hat eine brauchbare Deutung für das wechselnde Verhalten der homologen Fettsäuren geschaffen, indem sie als primäres Produkt stets Diacyl-peroxyde $R \cdot COO \cdot OOC \cdot R$ annimmt. Diese Peroxyde sind nun mehr oder weniger leicht hydrolysierbar; unterliegen sie schon unmittelbar nach ihrer Entstehung der Hydrolyse, so entstehen Persäuren $R \cdot COOOH$, die leicht durch Erwärmung in Alkohole und Kohlendioxyd bzw. bei etwas höherer Temperatur⁴⁾ in Alkylene, Wasser und Kohlendioxyd zerfallen.

¹⁾ Auszug aus der Diss. *Adolf Bürgin*, Basel 1930. Kurze vorläuf. Mitteilungen über einzelne Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung siehe Tr. Am. El. chem. Soc. **56**, 475 (1929) und Helv. **13**, 94 (1930).

²⁾ *L. Bermejo* und *L. Blas*, An. Soc. espan. fis. quim. **28**, 706 (1930) haben durch Elektrolyse des Zinkpropionats gute Ausbeuten an Butan erzielt.

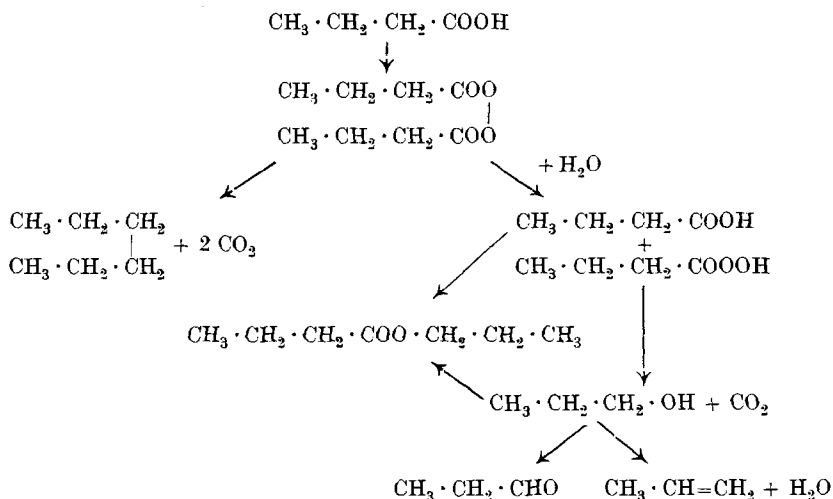
³⁾ Zusammenfassung siehe J. Soc. chem. Ind. **48**, T. 347 (1929).

⁴⁾ Über die Temperatur an arbeitenden Anoden siehe *Fr. Fichter*, Helv. **13**, 89 (1930).

Der Fall der n-Buttersäure ist nun deshalb besonders interessant, weil die Angaben der verschiedenen Forscher über die Natur der entstehenden Produkte sich widersprechen. *J. Hamonet*¹⁾ erhielt bei der Elektrolyse von Kaliumbutyrat mit Diaphragma, wobei also der Anolyt im Verlauf des Versuchs immer saurer wird, Propylen, Isopropylalkohol und Isopropyl-butyrat; *H. Hofer* und *M. Moest*²⁾ dagegen erhielten bei Gegenwart von Natriumperchlorat und ohne Diaphragma, also in alkalisch werdender Lösung, ausser Hexan und Propionaldehyd n-Propylalkohol. Sie betonen diesen Gegensatz sehr stark und kommen zum Schluss „seine (*Hamonet's*) Reaktion ist demnach von der unsrigen völlig verschieden“.

J. Petersen hat im Verlauf seiner klassischen Untersuchungen ebenfalls n-Butyrate elektrolysiert³⁾; er fand, ausser Hexan, wie *Hamonet* Propylen, Isopropylalkohol, Isopropyl-butyrat, und ausserdem wahrscheinlich n-Propyl-butyrat. Der letztere Ester würde die Angaben von *Hofer* und *Moest* bezüglich der Bildung von n-Propylalkohol bekräftigen.

Versucht man, sich an Hand der Peroxyd-Persäurehypothese ein Bild vom Verlauf der Elektrolyse zu machen, so ist es leicht, die Entstehung von Hexan, von n-Propylalkohol, von Propionaldehyd, von Propylen und von n-Propyl-butyrat zu verstehen, aber der Isopropylalkohol ist im Schema zunächst nicht unterzubringen:



2. Nachprüfung älterer Angaben.

Durch allerhand Erfahrungen in der elektrochemisch-organischen Literatur misstrauisch geworden, prüften wir vor allem die Befunde von *J. Hamonet* und von *H. Hofer* und *M. Moest* nach.

¹⁾ C. r. **123**, 252 (1896).

²⁾ A. **323**, 290 (1902).

³⁾ Z. physikal. Ch. **33**, 115 (1900).

a) Elektrolyse von Kaliumbutyrat nach *J. Hamonet*. Die als Ausgangsmaterial verwendete Buttersäure stammte von verschiedenen Lieferanten; sie wurde stets sorgfältig auf Iso-buttersäure geprüft, erwies sich aber als frei davon. Ein geringer Gehalt an Buttersäure-äthylester, der in einzelnen Proben vorkam, wurde durch Verseifen entfernt. Sdp._{742 mm} = 161°.

Elektrolyt: Kaliumbutyratlösung vom spezifischen Gewicht 1,09 (15°), 25-proz., im Anoden- und im Kathodenraum; Anode zylindrisch gebogenes Platinblech von 35 cm² einseitiger Oberfläche, Stromstärke 1,6 Amp., anodische Stromdichte 0,0454 Amp./cm² (wie bei *Hamonet*); Tondiaphragma; Kathode Kupferzylinder; Elektrolysendauer 2 Stunden, um die Konzentration des Elektrolyten nicht wesentlich zu verringern.

Das Anodengas passiert durch starke Kalilauge und dann durch zwei Kaliapparate, die mit einer Lösung von Brom in Kaliumbromid beschickt sind. Dort sammelt sich das Propylen als Propylen-dibromid an; durch wiederholtes Fraktionieren wurden davon aus 6 Elektrolysen 7,9 g vom Sdp. 138—140° gewonnen, während im Coulombmeter 21,90 g Kupfer entsprechend 1108,3 Amp.-Min. abgeschieden wurden. Die Stromausbeute an Propylen betrug somit 11,4%.

Wir haben bei allen diesen Versuchen in erster Linie auf völlige Reinigung der isolierten Stoffe gesehen und darüber die Ausbeuten vernachlässigt; unsere Ausbeutezahlen sollen nicht als massgebend gelten.

In 12 weiteren Elektrolysen wurden die Ester und Alkohole gesammelt.

Die Esterschicht (7,95 g) wurde zuerst mit eiskalter Natriumcarbonatlösung entsäuert (4,5 g) und nach dem Auswaschen und Trocknen mit Calciumchlorid rektifiziert; so wurden 2,55 g reines Isopropyl-butyrat vom Sdp._{739 mm} = 128—130° erhalten. Bei einem Stromaufwand von 2247 Amp.-Min. repräsentiert diese Estermenge eine Ausbeute von 2,8%.

Die Isolierung des Alkohols erfolgte durch Destillation der wässrigen Lösung und Trocknen der wasserhaltigen Destillate über Kaliumcarbonat. Aus den ersten noch wasserhaltigen Portionen (8 g), deren Siedepunkt bis 98° stieg, konnten durch wiederholtes Trocknen und Fraktionieren schliesslich 3,54 g Isopropylalkohol vom Sdp._{740 mm} = 81,5—82,5° herausdestilliert werden, was (2247 Amp.-Min.) einer Ausbeute von 8,4% entspricht.

Dass der Alkohol Isopropylalkohol ist, erkennt man an der prompt eintretenden Jodoformreaktion.

b) Elektrolyse von Kaliumbutyrat nach *H. Hofer* und *M. Moest*.

Elektrolyt: 10 g Natriumbutyrat + 15 g Natriumperchlorat + 21,666 g Wasser, zusammen 33 cm³; Anode Platindraht von 0,79 mm Durchmesser, 34 mm tief eintauchend, Oberfläche 0,84 cm²; Stromstärke 2,52 Amp.; anodische Stromdichte 3 Amp./cm²; Kathode Platinblech 10 × 80 mm; kein Diaphragma; Elektrolysendauer 2 Stunden. Die Lösung reagiert am Schluss alkalisch.

Das Propylen wurde wie oben als Propylen-dibromid gefasst; 1 g vom Sdp._{742 mm} = 140—141° nach 597,1 Amp.-Min., Ausbeute 2,7%.

Der Alkohol, durch Destillation isoliert, siedete wieder zunächst von 79—98° (19,9 g); erst durch wiederholtes Trocknen gelang es, das Wasser völlig zu entfernen, worauf schliesslich 2,05 g Isopropylalkohol vom Sdp._{739,5 mm} = 80—82° gewonnen wurden, entsprechend (bei 3018 Amp.-Min.) einer Ausbeute von 3,64%.

Der von uns isolierte Alkohol ist ganz eindeutig Isopropylalkohol und nicht n-Propylalkohol, Sdp. 97,41° (*Linnemann*¹⁾) oder 97,19° (*Young, Fortey*²⁾). Er lässt sich qualitativ genau charakterisieren durch die Jodoformreaktion und durch die Reaktion nach *J. Rae*³⁾, beruhend auf der Oxydation zu Aceton und auf dessen purpurroter Farbreaktion mit Natrium-nitroprussiat bei Gegenwart von Ammoniak und Ammoniumchlorid. *Hofer* und *Moest*, die n-Propylalkohol zu erhalten haben glaubten, geben allerdings als Sdp. 96—98° an. Alle unsere Beobachtungen haben uns aber gezeigt, dass wasserhaltiger Isopropylalkohol leicht einen zu hohen Siedepunkt vortäuscht; das Trocknen muss besonders gründlich und wiederholt besorgt werden. *Hofer* und *Moest* geben an „der Alkohol wurde durch die Jodoformreaktion als Propylalkohol identifiziert“. Dieser Satz liefert den einwandfreien Nachweis, dass auch bei ihren Versuchen Isopropylalkohol vorlag, denn n-Propylalkohol gibt die Jodoformreaktion nicht.

Bei diesen Elektrolysen entstand trotz der alkalischen Reaktion des Elektrolyten ein wenig Ester, der als Öl obenauf schwamm. Nach dem Entsäuern und Trocknen siedete der Ester (0,12 g) bei 135—145°; es handelt sich wahrscheinlich um n-Propyl-butytrat, Sdp. 143—145°. Ob auch Isopropyl-butytrat vorlag liess sich nicht entscheiden.

Vorübergehend tritt sicher n-Propylalkohol auf, denn der Äther, der zum Extrahieren des Esters gedient hatte, gab Aldehydreaktion mit fuchsinschwefliger Säure, und durch Natriumbisulfitlösung liess sich etwas Propionaldehyd isolieren, der mit Piperidin und Natrium-nitroprussiat die typische Blaufärbung⁴⁾ hervorrief.

Es mag auffallen, dass der n-Propylalkohol nur in Form des Aldehyds auftrat, während der Isopropylalkohol als solcher gefasst wurde; *K. Elbs* und *O. Brunner*⁵⁾ haben festgestellt, dass unter gleichen Umständen der Isopropylalkohol elektrolytisch leichter oxydierbar ist als der n-Propylalkohol. Aber erstens haben *Elbs* und *Brunner* in schwefelsaurer Lösung gearbeitet, und zweitens ist die Menge des Isopropylalkohols im Elektrolyten viel grösser als die des n-Propylalkohols, so dass zum mindesten ein Teil des Isopropylalkohols der Weiteroxydation entgehen kann.

¹⁾ A. 161, 26 (1872).

²⁾ Soc. 81, 725 (1902).

³⁾ Pharm. J. 116, 630 (1926).

⁴⁾ *Lewin*, B. 32, 3389 (1899).

⁵⁾ Z. El. Ch. 6, 609 (1900).

c) Elektrolyse von Kaliumbutyrat in alkalischer Lösung, in Anlehnung an D. R. P. 138 442¹⁾.

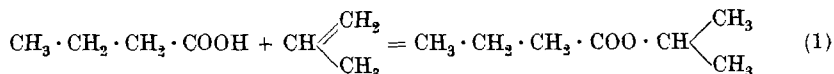
144,5 g Kaliumbutyrat, 26 g Kaliumcarbonat und 27,5 g Kaliumbicarbonat, zu 500 cm³ gelöst, wurden portionenweise mit 2,5 Amp./cm² an Platinanoden im gleichen Apparat wie unter b) elektrolysiert und gaben (aus 13,24 g Rohprodukt) 2,43 g Isopropylalkohol, Sdp. 740 mm = 80—82° (in 3164 Amp.-Min., 4,1% Stromausbeute).

Auch bei diesen von Anfang an in alkalischer Lösung durchgeführten Versuchen wurden Ester gebildet, allerdings noch weniger als nach b). Die Esterportion enthielt deutlich zwei Fraktionen, 0,81 g vom Sdp. 120—135°, Hauptmenge 128°, Isopropylbutyrat, und 0,32 g vom Sdp. 135–148°, Hauptmenge 145°, n-Propylbutyrat. Der zur Extraktion verwendete Äther führte etwas Propionaldehyd mit sich; dagegen liess sich Aceton, das normale Oxydationsprodukt des Isopropylalkohols, nicht nachweisen. Im Anodengas steckt viel Propylen.

Das Ergebnis der Nachprüfung ist also eine Bestätigung der Angaben von *Hamonet* (und *Petersen*), während *Hofer* und *Moest* sich in Beziehung auf die Natur des entstandenen Alkohols getäuscht haben. Bei allen Versuchsanordnungen entsteht Isopropylalkohol, n-Propylalkohol wurde als solcher nie gefasst.

3. Umwandlung von Propylen in Isopropylalkohol mit Hilfe von Buttersäure.

Der Isopropylalkohol kann nicht ein primäres Produkt der Elektrolyse sein; schon *Hamonet* suchte deshalb seine Bildung durch eine sekundäre Reaktion, Anlagerung von Wasser an Propylen, zu erklären. Eine entsprechende Reaktion verläuft allerdings ganz glatt mit Hilfe von Schwefelsäure; Propylen löst sich reichlich in konz. Schwefelsäure unter Bildung des sauren Isopropylsulfats²⁾, woraus durch Verseifung Isopropylalkohol entsteht. Wenn aber bei der Elektrolyse der Kalibutyrate Isopropylalkohol auf analogem Weg sich bilden soll, so kann sich nur Buttersäure mit dem Propylen zu einem Ester vereinigt haben, und zwar muss man annehmen, dass an der Anode auch bei Anwendung alkalisch reagierender Elektrolyse freie Buttersäure auftritt, und dass der durch ihre Vereinigung mit Propylen nach



entstehende Buttersäure-isopropylester nachträglich im wässrigen Elektrolyten grösstenteils verseift wird. Es ergab sich also die Notwendigkeit einer experimentellen Prüfung der Durchführbarkeit dieser Reaktion.

¹⁾ 12/5. 1901, Frdl. 7, 15.

²⁾ *Berthelot*, J. 1855, 611.

a) Löslichkeit von Propylen in Buttersäure. Nachdem Versuche gezeigt hatten, dass die Löslichkeit des Propylens am grössten ist in wasserfreier Buttersäure, wurde Propylen (dargestellt durch Erhitzen von n-Propylalkohol mit konz. Schwefelsäure und wasserfreiem Aluminiumsulfat auf 100—110° und Kondensation des Gases (Sdp. — 48,2°) mit Kohlendioxydschnee-Äther-Mischung) in einem Ostwald'schen Schüttelgefäss¹⁾, das in Eiswasser respektive in ein Wasserbad tauchte, mehrere Stunden lang mit reiner Buttersäure geschüttelt.

1 Vol. Buttersäure absorbiert bei 0° 4,197 Vol. Propylen und bei 20° 2,28 Vol. Propylen.

b) Isopropylalkohol aus Propylen durch Erhitzen mit Buttersäure. Die Sättigung der Buttersäure mit Propylen geschah in einer Glasritzenwaschflasche (*Schott und Gen.*) unter Eiskühlung während 5 1/2 Stunden. Die Lösung wurde hierauf in Glasröhren eingeschmolzen (während dieser Operation entweicht ein Teil des gelösten Gases unter Aufschäumen) und 50 Stunden lang auf 130—140° erhitzt. Höher zu gehen mit der Temperatur verbietet sich, weil sonst die Buttersäure leicht braun wird. Nachher wird mit Kaliumhydroxyd neutralisiert, wobei der Estergeruch stark hervortritt, und mit überschüssiger Kalilauge mehrere Stunden lang im Wasserbad verseift, hierauf 100 cm³ abdestilliert (wobei der gesamte Isopropylalkohol mit übergeht) und im Destillat nach den Angaben von *Ch. A. Adams* und *J. R. Nicholls*²⁾ der Isopropylalkohol durch Überführung in Aceton und Kondensation des letzteren mit o-Nitrobenzaldehyd kolorimetrisch bestimmt, durch Vergleich mit den aus gleich behandelten Standardlösungen von Isopropylalkohol erhaltenen grünen Farbtönen.

50 cm³ Buttersäure absorbieren bei 0° 209,85 cm³ = 0,3941 g C₃H₆ und können somit im Maximum liefern 0,5629 g C₃H₇ · OH.

Erhalten in vier Parallelversuchen.

0,2531 (44,9%), 0,2531 (44,9%), 0,3164 (56,2%), 0,2768 (49,2%).

Wenn es gelungen wäre, das gesamte gelöste Propylen während der Einschmelzoperation in der Buttersäure festzuhalten, so wäre vermutlich die Umwandlung zahlenmässig quantitativ erfolgt.

Auf alle Fälle beweisen vorstehende Versuche die Durchführbarkeit der Bildung von Isopropylalkohol aus Propylen durch Vermittlung von Buttersäure bei erhöhter Temperatur³⁾. An der Anode sind alle Reagentien auf kleinstem Raum zusammengedrängt, und

¹⁾ *Ostwald-Luther*, Physikochem. Messungen, II. Aufl., S. 274; *Stachler*, Arbeitsmethoden d. anorg. Chemie III, I, 530 (1913).

²⁾ *Analyst* 54, 2—9 (1929).

³⁾ Nach dem Engl. P. 334 228 (30. IV. 1929) der *Imperial Chemical Industries Ltd.* London, wird Propylen durch Mischungen von Schwefelsäure und Eisessig unter Bildung von Mono- und Di-isopropylsulfat und Isopropylacetat absorbiert, C. 1931, I. 151—152.

gleichzeitig sind mikrolokale Temperatursteigerungen bis auf etwa 300° anzunehmen, so dass dort Vorgänge sich mühelos und rasch abspielen, zu deren chemischer Durchführung in Einzelstufen viel Zeit erforderlich ist.

4. Darstellung, thermische und photochemische Zersetzung von Di-butyryl-peroxyd.

Um nun auch die Kolbe'sche Kohlenwasserstoffsynthese bei der Buttersäure auf chemischem Weg nachzuahmen, stellten wir Versuche mit Di-butyryl-peroxyd an.

a) Darstellung von Di-butyryl-peroxyd. Dieses Peroxyd wurde nach der klassischen Methode von J. Brodie¹⁾ durch Einwirkung von Buttersäureanhydrid auf Bariumperoxyd-oktahydrat dargestellt; das dazu nötige Buttersäure-anhydrid gewannen wir nach der Methode von W. Autenrieth²⁾ durch Kochen von Buttersäure mit Essigsäure-anhydrid am Rückfluss, wobei Ausbeuten von 33—36% an symmetrischem Anhydrid vom Sdp. 190—192° (740 mm) erzielt wurden.

Die Darstellung nach Fournier³⁾ aus Buttersäure und Acetylchlorid liefert wohl bessere Ausbeuten, aber das Produkt hält hartnäckig Chlorverbindungen zurück.

Das Bariumperoxyd-oktahydrat wurde aus Bariumhydroxyd-lösung und verdünntem Wasserstoffperoxyd jeweils frisch dargestellt und kam in fein gepulvertem Zustand zur Verwendung.

10,52 g Buttersäure-anhydrid wurden in 75 cm³ über Natrium destilliertem Äther gelöst, und mit 20,9 g (dem Doppelten der theoretischen Menge) Bariumperoxyd-oktahydrat 5 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Hierauf wurde vom überschüssigen Bariumperoxyd-hydrat und vom entstandenen Bariumbutyrat abfiltriert, und die ätherische Lösung samt dem Waschäther im Vakuum über Schwefelsäure verdunstet. Es hinterbleibt ein farbloses bis schwach gelbliches Öl von nicht unangenehmem Geruch, das im Kältegemisch nicht erstarrt.

Zur Analyse wurden 0,2—0,3 g Peroxyd in 100 cm³ Aceton gelöst, mit 40 cm³ essigsaurer, 10-proz. Kaliumjodidlösung versetzt, und dann mit Natriumthiosulfat titriert, so lange sich noch beim Erwärmen auf 40—50° Jod ausschied.

0,1980 g Subst. verbrauchten 21,0 cm³ Na₂S₂O₃ v. Titer 1,0076 entsprechend 21,19 cm³ 0,1-n. Na₂S₂O₃.

C₈H₁₄O₄ Ber. O 9,19 Gef. O 8,56%
Peroxydgehalt 93,1%

Das Di-butyryl-peroxyd lässt sich ohne wesentliche Gehaltsabnahme mehrere Tage aufbewahren; wir haben stets mit möglichst frischen Präparaten gearbeitet.

¹⁾ J. 1863, 318.

²⁾ B. 34, 177 (1901).

³⁾ Bl. [4] 5, 920—926 (1909).

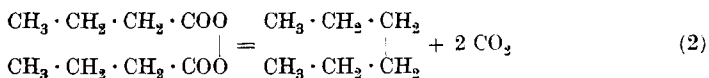
b) Thermische Zersetzung von Di-butyryl-peroxyd. Je 0,2—0,3 g Peroxyd kamen in die schon mehrfach beschriebene Bronzebombe¹⁾ und wurden in ein Ölbad von 250° eingetaucht; unter dumpfem Knall erfolgt die Explosion. Unmittelbar hernach wurde die Bombe in Eiswasser gekühlt und nun das Kohlendioxyd bestimmt.

Direkt an die Bombe anschliessend hielt ein in Eis-Kochsalz-Mischung tauchendes U-Rohr flüchtige Stoffe (Hexan) zurück; dann gelangten die Gase in zwei Waschflaschen mit gemessenen Mengen titrierter Bariumhydroxydlösung, und am Schluss wurde noch 2 Stunden lang ein kohlendioxydfreier Luftstrom durch die ganze Apparatur hindurch gesaugt. Die durch Bariumcarbonat getrübbte Bariumhydroxydlösung wurde nach Zusatz von Bariumchlorid mit 0,1-n. Salzsäure zurücktitriert.

0,3430 g Peroxyd von 90,2% (0,3093 g reines Peroxyd) verbrauchten 70,50 cm³ 0,1-n. Ba(OH)₂ entsprechend 0,1551 g CO₂

C ₈ H ₁₄ O ₄	Ber. CO ₂ 50,54	Gef. CO ₂ 50,12%
	Kohlendioxydausbeute	99,18%

Nachdem mehrere Portionen mit ähnlichem Ergebnis bezüglich der Kohlendioxydausbeute explodiert waren, wurden vier etwas grössere Ansätze zu 1,2 g zur Untersuchung des Rückstandes zerknallt; das flüchtige Produkt wurde durch Einstellen der Bombe in heisses Wasser ausgetrieben und in zwei mit Eis-Kochsalz-Mischung gekühlten U-Röhren festgehalten. In der Bombe blieb nur etwas Kohle. Das Kondensat lieferte bei der Destillation eine Fraktion zwischen 68—72°, woraus 1,14 g n-Hexan Sdp._{743 mm} = 69° isoliert wurden. Das verwendete Peroxyd, 4,78 g eines 77,36-proz. Präparats oder 3,69 g reines Peroxyd, hätte liefern können 1,82 g n-Hexan, die Ausbeute beträgt somit 62,6%. Natürlich kann das Hexan mangels einer guten quantitativen Methode niemals so genau bestimmt werden wie das Kohlendioxyd; wir dürfen also trotz der mangelhaften Ausbeute an Hexan den Schluss ziehen, dass die Reaktion



sich durch thermische Zersetzung glatt abspielt. Bei der Elektrolyse tritt sie nur in beschränktem Masse ein, weil das Peroxyd zur Persäure verseift wird.

Zum Schluss dieses Abschnittes sei der eigentümliche Gegensatz hervorgehoben, dass Acetate bei der Elektrolyse glatt Äthan liefern, während Di-acetyl-peroxyd bei der Explosion im wesentlichen Methan statt Äthan gibt. Andererseits bilden n-Butyrate bei der Elektrolyse als Hauptprodukt Propylen, während aus Di-butyryl-peroxyd durch thermische Zersetzung glatt Hexan entsteht. Wir glauben, dass alle diese wechselnden Reaktionen in ihrem Zusammenhang weder durch die Entladungstheorie noch durch die Annahme

¹⁾ *Fr. Fichter und H. Spiegelberg, Helv. 12, 873 (1929).*

des Auftretens freier Radikale nach *H. Wieland*¹⁾ so bequem unter einen Gesichtspunkt gebracht werden können wie durch die Peroxyd-Persäure-Hypothese.

c) Zersetzung des Di-butyryl-peroxyds durch ultraviolettes Licht. Wir haben vor kurzem²⁾ die Apparatur beschrieben, die uns zur Durchführung der photochemischen Zerlegung des Di-benzoyl-peroxyds in Anlehnung an *Oswald James Walker*³⁾ gedient hat. Für das Di-butyryl-peroxyd verfahren wir ganz analog. Zur Kohlendioxydbestimmung wurde die flache Quarzglasröhre, nach Beschickung mit ca. 0,2 g Di-butyryl-peroxyd, evakuiert und dann unter Wasserkühlung mit der Quecksilberdampf Lampe belichtet. Nach etwa 6 Stunden hatte sich Überdruck eingestellt, der nun durch Waschflaschen mit Barytwasser abgelassen wurde; am Schluss des Versuchs wurde durch längeres Luftdurchsaugen sämtliches Kohlendioxyd herausgeholt.

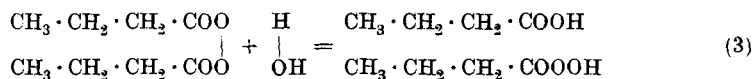
0,1910 g Di-butyryl-peroxyd von 93,1% Gehalt (0,1778 g reines Peroxyd) verbrauchten nach 22-stündiger Belichtung 38,25 cm³ 0,1-n. Ba(OH)₂ entsprechend 0,0841 g CO₂

C₈H₁₄O₄ Ber. CO₂ 50,54 Gef. CO₂ 47,3%
Kohlendioxydausbeute 93,6%

Die Ausbeute an Kohlendioxyd kommt der im Explosionsversuch erhaltenen nahe; weniger gut steht es um die Gewinnung des Hexans. Durch 22-stündige Belichtung von 4,8 g Di-butyryl-peroxyd in 4 Portionen und Kondensation des flüchtigen Produkts in mit Eis und Kochsalz gekühlten U-Röhren wurden einige Tropfen zwischen 69 und 72° siedendes n-Hexan gewonnen. Aber in der Quarzröhre blieb ein brauner Rückstand von höheren Kondensations- und Zersetzungsprodukten. Die Bildung dieser gefärbten Stoffe ist ein grosses Hindernis für das ultraviolette Licht, ähnlich wie beim Di-benzoyl-peroxyd. Die Natur des Stoffes ist noch nicht aufgeklärt, doch sei daran erinnert, dass *Wiktor Kemula*⁴⁾ einen anderen Paraffinkohlenwasserstoff, das Äthan, durch ultraviolette Strahlen in eine Reihe höherer Kohlenwasserstoffen (neben CH₄, C₄H₁₀, C₆H₁₄ usw.) und Wasserstoff spalten konnte.

5. Hydrolyse von Di-butyryl-peroxyd.

Das unvollkommene Eintreten der *Kolbe'schen* Elektrosynthese bei den n-Butyraten setzt voraus, dass die Hydrolyse des Di-butyryl-peroxyds schon in der sauren Zone um die Anode herum vor sich geht, nach



¹⁾ A. 480, 157 (1930).

²⁾ Fr. Fichter und Albert Schnider, Helv. 13, 1428 (1930).

³⁾ Soc. 1928, 2040.

⁴⁾ Roczniki Chemji 10, 273 (1930); vgl. auch Alfons Klemenc und Franz Potat, Verh. des Pentans gegen ultraviolettes Licht, Z. physikal. Ch. [A] 149, 449 (1930).

worauf dann der Zerfall der Persäure in Propylen und Kohlendioxyd, die Anlagerung von Propylen an Buttersäure zu Buttersäure-isopropylester und, nach Verteilung des Esters im Elektrolyten, die Verseifung zu Isopropylalkohol erfolgt.

Um uns durch direkte Versuche von der Verseifbarkeit des Di-butyryl-peroxyds zu überzeugen, wurden abgewogene Mengen von Peroxyd in 10 cm³ Aceton gelöst, mit 10 cm³ 100-proz. n-Buttersäure versetzt, mit Wasser auf 100 cm³ verdünnt und die Mischung bei konstanter Temperatur auf der Maschine geschüttelt. In geeigneten Zeiträumen wurden dann Proben von 20 cm³ entnommen, sofort auf 0° abgekühlt, mit Aceton verdünnt und mit Kaliumjodid + Essigsäure versetzt; dabei schied sich entsprechend dem Gehalt an Persäure ein gewisser Teil von Jod augenblicklich ab, ein anderer Teil, entsprechend dem Peroxyd, erst beim Erwärmen auf 30—40°. Die Gesamtmenge des abgeschiedenen Jods entspricht aber nicht mehr der ursprünglichen Peroxydmenge, weil stets ein Teil durch Sauerstoffabgabe verloren geht.

Tabelle I.

0,1575 g Di-butyryl-peroxyd von 88,02% Gehalt;
Temp. 17—18°; 20 cm³ verbrauchten ursprünglich 15,92 cm³ Na₂S₂O₃.

Schüttel- dauer: Min.	cm ³ Na ₂ S ₂ O ₃		Summe	Sauerstoff- verlust	Verseifter Anteil
	sofort (0°)	nachträglich (30—40°)			
60	0,46	15,05	15,51	0,41	2,96%
120	0,81	14,61	15,42	0,50	5,25%
180	0,93	14,47	15,40	0,52	6,04%
300	1,13	14,26	15,39	0,53	7,34%

0,1804 g Di-butyryl-peroxyd von 84,34% Gehalt;
Temp. 31—32°; 20 cm³ verbrauchten ursprünglich 17,48 cm³ Na₂S₂O₃.

Schüttel- dauer Min.	cm ³ Na ₂ S ₂ O ₃		Summe	Sauerstoff- verlust	Verseifter Anteil
	sofort (0°)	nachträglich (30—40°)			
60	0,76	15,76	16,52	0,96	4,6 %
180	1,16	15,08	16,24	1,24	7,14%
300	1,35	14,65	16,00	1,48	8,44%
360	1,46	14,18	15,64	1,84	9,33%

Die Tabelle I belegt, namentlich im Vergleich mit den entsprechenden Zahlen, die *Fichter* und *Zumbrunn*¹⁾ am Di-capronyl-peroxyd fanden, die rasche Verseifung des Di-butyryl-peroxyds selbst in saurer Lösung. Man kann bei diesen Verseifungsversuchen leider mit der Temperatur nicht hoch gehen, weil sonst die Sauerstoffverluste zu gross werden; an der Anode aber vollzieht sich die

¹⁾ Helv. 10, 874 (1927).

Hydrolyse sicher ausnehmend schnell, so dass die Elektrolyse im wesentlichen die Produkte der Zersetzung der Persäure liefert, von der im nächsten Kapitel die Rede sein soll.

6. Butter-persäure und ihre thermische und photochemische Zersetzung.

Fichter und Reeb haben sich schon einmal mit der Butter-persäure beschäftigt¹⁾, doch wurde damals die Zersetzung absichtlich unter möglichst milden Bedingungen, unter Zusatz von freier Buttersäure vorgenommen, und n-Propyl-butyrat isoliert. Wir haben bei den neuen Versuchen umgekehrt die Butter-persäure möglichst rein hergestellt und unverdünnt verwendet.

Die Darstellung von Butter-persäure geschah nach J. d'Ans und W. Frey²⁾. Das Präparat siedete unter 13 mm Druck bei 41—42° und wies einen Gehalt von 85—90% auf.

0,1202 g Subst. verbrauchten 19,98 cm³ Na₂S₂O₃ vom Titer
 0,10076, entsprechend 20,13 cm³ 0,1-n. Na₂S₂O₃
 C₄H₈O₃ Ber. O 15,37 Gef. O 13,40%
 Persäuregehalt 87,2%

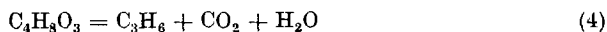
a) Explosive Zersetzung der Butter-persäure. 0,5 bis 1 g Persäure wurden in der Bronzebombe bei 270° explodiert und nach dem Abkühlen in Eiswasser die Gase durch ein Calciumchloridrohr, durch zwei Natronkalkröhren und durch zwei mit Brom in Kaliumbromidlösung beschickte Kaliapparate geleitet, und zum Schluss kohlendioxidfremde Luft durchgesaugt.

0,5450 g Persäure von 87,2% Gehalt, entsprechend 0,4749 g reiner
 Persäure, gaben 0,1775 g CO₂ und 0,1768 C₃H₆
 C₄H₈O₃ Ber. CO₂ 42,28 C₃H₆ 40,41%
 Gef. „ 37,37 „ 37,23%
 Ausbeute 88,4% Ausbeute 92,1%

Das Propylen-dibromid, von verschiedenen, mit gleichen Ausbeuten verlaufenen Versuchen gesammelt, ging unter 743 mm Druck bei 140° über.

0,1556 g Subst. gaben 0,2888 g AgBr
 C₃H₆Br₂ Ber. Br 79,17 Gef. Br 78,97%

Die thermische Zersetzung der Butter-persäure verläuft demnach fast glatt im Sinne der Gleichung:



In der Bombe blieb nur etwas verkohlter Rückstand, aus dem keine charakteristischen Produkte zu isolieren waren.

b) Die Zersetzung der Butter-persäure durch ultraviolettes Licht verlief viel weniger glatt und eindeutig. Qualitativ liess sich Kohlendioxyd leicht nachweisen, und ebenso Propylen; aus 4 g Persäure wurden durch 15-stündige Belichtung (in zwei Portionen) 0,150 g Propylen-dibromid vom Sdp. 140° isoliert.

0,1454 g Subst. gaben 0,2700 g AgBr
 C₃H₆Br₂ Ber. Br 79,17 Gef. Br 79,01%

¹⁾ Helv. 6, 455 (1923).

²⁾ B. 45, 1850 (1912).

Doch zeigten quantitative Bestimmungen, dass ein Teil der Persäure durch Sauerstoffabspaltung zerfiel, und dass ausser Propylen auch gesättigte Kohlenwasserstoffe (Methan) sowie Kohlenoxyd entstanden waren, während in der Quarzröhre harzartige Zersetzungs- und Kondensationsprodukte zurückblieben. Wir haben diese Versuche darum einstweilen nicht weiter verfolgt, da der Parallelismus zur elektrochemischen und thermischen Zersetzung fehlt.

7. Zusammenfassung.

Durch genaue Untersuchung des Verhaltens von Di-butyrylperoxyd und von Butterpersäure bei der thermischen und photochemischen Zersetzung liess sich das am Schluss des ersten Abschnitts aufgestellte Schema der Elektrolyse der n-Butyrate bestätigen. Die Verseifbarkeit des Di-butyrylperoxyds in buttersaurer Lösung wurde messend verfolgt. Die Prüfung des Verhaltens von Propylen gegen Buttersäure bei höherer Temperatur erlaubte, das obige Schema zu vervollständigen durch die bisher noch nicht durchgeführte Reaktion, Gleichung (1), durch welche die Entstehung von Isopropylalkohol bei der Elektrolyse verständlich wird, auch wenn der Elektrolyt insgesamt alkalische Reaktion aufweist, weil an der Anode stets freie Buttersäure vorhanden ist.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, September 1930.

Konstitution und Dispersitätsgrad von Azofarbstoffen

(5. Mitteilung¹⁾ über Azofarbstoffe und ihre Zwischenprodukte)

von **Paul Ruggli** und **Arthur Zimmermann**.

(10. XII. 30.)

A. Problemstellung.

Beim Studium der Azofarbstoffe interessiert uns immer wieder die Frage, welche Konstitution ein Farbstoff haben muss, damit er substantiv gegen Baumwolle ist, d. h. dieselbe in neutraler bis schwach alkalischer Lösung mit oder ohne Salzzusatz direkt anfärbt. Auf diese Frage gibt man gewöhnlich die allgemeine Antwort: ein Farbstoff verhält sich substantiv, wenn er kolloid gelöst ist. Diese Antwort entspricht einer so allgemeinen Erfahrung, dass man sie wohl als richtig betrachten darf.

Die wenigen bis jetzt bekannten Ausnahmen oder Grenzfälle lassen sich erklären. So ist der im Ultramikroskop „optisch leere“ und daher hochdisperse Monoazofarbstoff

¹⁾ 4. Mitteilung Helv. **13**, 763 (1930).

Doch zeigten quantitative Bestimmungen, dass ein Teil der Persäure durch Sauerstoffabspaltung zerfiel, und dass ausser Propylen auch gesättigte Kohlenwasserstoffe (Methan) sowie Kohlenoxyd entstanden waren, während in der Quarzröhre harzartige Zersetzungs- und Kondensationsprodukte zurückblieben. Wir haben diese Versuche darum einstweilen nicht weiter verfolgt, da der Parallelismus zur elektrochemischen und thermischen Zersetzung fehlt.

7. Zusammenfassung.

Durch genaue Untersuchung des Verhaltens von Di-butyrylperoxyd und von Butterpersäure bei der thermischen und photochemischen Zersetzung liess sich das am Schluss des ersten Abschnitts aufgestellte Schema der Elektrolyse der n-Butyrate bestätigen. Die Verseifbarkeit des Di-butyrylperoxyds in buttersaurer Lösung wurde messend verfolgt. Die Prüfung des Verhaltens von Propylen gegen Buttersäure bei höherer Temperatur erlaubte, das obige Schema zu vervollständigen durch die bisher noch nicht durchgeführte Reaktion, Gleichung (1), durch welche die Entstehung von Isopropylalkohol bei der Elektrolyse verständlich wird, auch wenn der Elektrolyt insgesamt alkalische Reaktion aufweist, weil an der Anode stets freie Buttersäure vorhanden ist.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, September 1930.

Konstitution und Dispersitätsgrad von Azofarbstoffen

(5. Mitteilung¹⁾ über Azofarbstoffe und ihre Zwischenprodukte)

von **Paul Ruggli** und **Arthur Zimmermann**.

(10. XII. 30.)

A. Problemstellung.

Beim Studium der Azofarbstoffe interessiert uns immer wieder die Frage, welche Konstitution ein Farbstoff haben muss, damit er substantiv gegen Baumwolle ist, d. h. dieselbe in neutraler bis schwach alkalischer Lösung mit oder ohne Salzzusatz direkt anfärbt. Auf diese Frage gibt man gewöhnlich die allgemeine Antwort: ein Farbstoff verhält sich substantiv, wenn er kolloid gelöst ist. Diese Antwort entspricht einer so allgemeinen Erfahrung, dass man sie wohl als richtig betrachten darf.

Die wenigen bis jetzt bekannten Ausnahmen oder Grenzfälle lassen sich erklären. So ist der im Ultramikroskop „optisch leere“ und daher hochdisperse Monoazofarbstoff

¹⁾ 4. Mitteilung Helv. **13**, 763 (1930).

Erika B (Dehydro-thioxylin \rightarrow 1-Naphtol-3,8-disulfosäure) nur deshalb als substantiv zu gebrauchen, weil er sehr lebhaft ist; zahlenmässig beträgt seine „Baumwollaffinität“¹⁾ in Gegenwart von Glaubersalz nur 7,7 im Gegensatz z. B. zu Kongorot mit 56.

Mit der Feststellung, dass kolloide Farbstoffe substantiv sind, ist aber die eingangs gestellte Frage nicht gelöst, sondern nur ihr Angriffspunkt in dem Sinne verschoben, dass wir jetzt weiter fragen: Welche Konstitution muss ein Farbstoff — oder allgemein ein Stoff — haben, damit er kolloide Lösungen gibt? In dieser Form erstreckt sich das Problem also auf die allgemeinen Beziehungen zwischen Konstitutionen und Dispersionsvermögen und kann auf beliebige Substanzen ausgedehnt werden.

Natürlich soll damit nicht behauptet werden, dass eine Substanz immer ein und denselben Dispersitätsgrad habe. So kann man bekanntlich typische Krystalloide wie Salze, die normalerweise hochdisperse Lösungen geben, auch in den kolloiden Zustand überführen. Vor allem hat das Lösungsmittel einen Einfluss, indem z. B. bei Farbstoffen Alkohol oft hochdisperse Lösungen gibt, während Wasser die kolloide Zerteilung begünstigt²⁾. Auch die Temperatur³⁾, das Alter, die Zusätze und andere Bedingungen sind von Einfluss. Wir beschränken uns daher bei Farbstoffen auf wässrige Lösungen, die in üblicher Weise bereitet sind.

Man kann nun von vornherein diskutieren, ob das Problem „Konstitution und Dispersionsvermögen“ überhaupt richtig gestellt ist, ob das Dispersionsvermögen nicht vielmehr mit andern Faktoren, z. B. mit der Löslichkeit oder besser gesagt mit einer gewissen Schwerlöslichkeit zusammenhängt, worauf zahlreiche Hinweise und Meinungen in der Literatur⁴⁾ hindeuten. Eine solche Auffassung lässt sich jedenfalls nicht ohne weiteres ablehnen, schon deshalb nicht, weil bei einer Abscheidung nach Überschreitung der Löslichkeitsgrenze zwangsweise der kolloide Dispersitätsgrad, d. h. die Teilchengrösse zwischen 1 und 100 $\mu\mu$ durchlaufen wird. Dieser Zustand ist bei den Krystalloiden labil, während er bei typischen Kolloiden stabil oder wenigstens metastabil ist.

Mässig schwer lösliche Substanzen werden oft nennenswert adsorbiert, weil sie sich in der Grenzschicht anreichern. Sie bilden dann aber vielfach eine relativ grobe Adhäsionsschicht und lassen sich weitgehend wieder abwaschen. Solche Fälle sind uns früher⁵⁾ begegnet. Wir sind daher der Meinung: Wo die Farbstoffadsorption an Baumwolle nur durch die Schwerlöslichkeit

¹⁾ Vergl. hierzu *P. Ruggli und S. Pestalozzi*, *Helv.* **9**, 365 (1926).

²⁾ Vergl. z. B. *F. Krafft*, *B.* **32**, 1608 (1899); *P. Ruggli und A. Fischli*, *Helv.* **7**, 1013 (1924). Es gibt auch Beispiele für den entgegengesetzten Einfluss, vergl. *Wo. Ostwald*, *Koll. Z.* **48**, 83, 84 (1929).

³⁾ Vergl. die Zusammenstellung von *R. Auerbach* in *Liesegang's* Buch „Kolloid-chemische Technologie“, S. 499 und die zitierte Arbeit von *P. Ruggli und A. Fischli*. Besonders gute Belege für den Einfluss der Temperatur bringt neuerdings *H. Mark*, *Melliand's Textilberichte* **11**, 697 (1930).

⁴⁾ Vergl. z. B. *Farbenfabriken Bayer & Co.*, *Frdl.* **1**, 500, 501; *H. E. Fierz*, „Künstliche organische Farbstoffe“, S. 142; *E. Abderhalden und J. Heumann*, *B.* **63**, 1945 (1930).

⁵⁾ *P. Ruggli und S. Pestalozzi*, *Helv.* **9**, 365 (1926).

in Wasser bedingt ist, wird sie durch weitgehende Abziehbarkeit (Abwaschbarkeit) wieder kompensiert, d. h. zum grossen Teil wieder rückgängig gemacht. Aus unseren weiter unten beschriebenen Versuchen in der Reihe des Biebricher Scharlachs gewinnen wir den Eindruck, dass die zahlenmässige Löslichkeit, wenn auch nicht gleichgültig, so doch nicht das Wesentliche ist. Wir kommen dort nochmals auf diesen Punkt zurück und werden ihn auch weiter im Auge behalten. Jedenfalls wird das Problem dadurch nicht geändert, da ja auch die Löslichkeit eine konstitutive Eigenschaft ist.

Über Konstitution und Dispersitätsgrad ist einiges bekannt, aber nur wenig bis jetzt schärfer definiert. Grosse Molekeln begünstigen z. B. den kolloiden Zustand. Für sehr grosse Molekeln ist dies sicher; unbestimmt ist dagegen, inwieweit man die üblichen substantiven Farbstoffe in diesem Sinn zu den „grossen Molekeln“ rechnen darf. Makromolekeln im Sinne von *H. Staudinger* sind sie wohl nicht. Ferner sollen langgestreckte Molekeln, wie sie in den Benzidinfarbstoffen vorliegen, den kolloiden Zustand begünstigen. Auch ein Einfluss der Symmetrie wird gelegentlich erwähnt, doch scheint uns dieser noch zweifelhaft. Nach *Kurt H. Meyer*¹⁾ sind zahlreiche Restvalenzen, die wieder von bestimmten chemischen Gruppen abhängen, nach *A. v. Weinberg*²⁾ ein Schwefelgehalt in ziemlich beliebiger Form³⁾ günstig. Bei Naphtalin-azofarbstoffen⁴⁾ wird die Stellung der Gruppen als wesentlich betrachtet.

Manchen dieser Argumente stehen nun aber Gegenbeispiele und Ausnahmen gegenüber, die zur Vorsicht mahnen. So gibt es Gruppen analoger Farbstoffe, in denen eine Vergrösserung der Molekel keine Verbesserung der Substantivität bedingt⁵⁾. Bei den Farbstoffen der Benzidin-⁶⁾, Dehydro-thio-toluidin-⁷⁾ und Naphtalin-azoreihe⁸⁾ finden sich Isomerenpaare, von denen das eine Beispiel substantiv, das andere nicht substantiv ist. Auch bei physiologischen Beispielen wie „Bayer 205“, das vermutlich adsorptiv wirkt, haben geringfügige Änderungen wie Verschiebung oder Weglassung einer Methylgruppe eine starke Herabsetzung oder gar das

¹⁾ *Melliand's Textilberichte* **9**, 573 (1928).

²⁾ *B.* **63**, [A] 117 (1930).

³⁾ Thioindigo z. B. hat in Form seiner Küpe viel grössere Baumwollaffinität als Indigo.

⁴⁾ Vgl. z. B. *Woroshitzow*, *Rev. générale des mat. col.* **1924**, **2**, 34, 99, 161.

⁵⁾ *G. R. Levi*, *Giorn. Chim. ind. ed appl.*, Februar 1922.

⁶⁾ *P. Friedländer*, *Fortschritte der Teerfarbenfabrikation* **2**, 342. *S. Pestalozzi*, *Diss.* Basel 1925.

⁷⁾ *R. Anschütz* und *G. Schultz*, *B.* **58**, 64 (1925); *H. Hauser*, *Helv.* **11**, 198 (1928).

⁸⁾ *Woroshitzow*, loc. cit.

Verschwinden der Wirksamkeit zur Folge. Es erschien uns daher nützlich, den Einfluss konstitutiver Faktoren an einer Reihe von Farbstoffen genauer zu prüfen.

B. Arbeitsmethoden.

Um den vermutlichen Beziehungen zwischen Konstitution und Dispersitätsgrad nachzugehen, haben wir eine grössere Anzahl von Azofarbstoffen in reinem Zustand dargestellt und untersucht. Vor allem wurden Salze eliminiert; dies geschah meist durch Umkrystallisieren oder, wo dies nicht möglich war, durch Aussalzen mit Ammoniumcarbonat, das seinerseits nachträglich durch Erhitzen vertrieben wurde. Auf restlose Entfernung von Wasser wurde aus naheliegenden Gründen verzichtet. Der Reingehalt der Farbstoffpulver wurde durch Titration mit Titantrichlorid ermittelt; die für quantitative Messungen benötigten Mengen wurden dann auf 100% umgerechnet.

Eine direkte genaue Bestimmung des Dispersitätsgrades scheint uns gerade bei Farbstoffen, deren Zustand meist zwischen kolloider und molekularer Dispersität liegt, mit den heutigen Methoden wie Ultramikroskopie, Ultrafiltration usw. noch so unsicher und vor allem zeitraubend, dass wir uns zwecks allgemeiner Orientierung auf einem grösseren Gebiet zunächst einmal der rascher ausführbaren indirekten Methoden bedienten. Wir untersuchten daher quantitativ die Adsorbierbarkeit an Baumwolle und in vielen Fällen die Viskosität und die Diffusionsgeschwindigkeit.

Die Adsorption an Baumwolle wurde nach Art technischer Färbeprozesse, aber mit reinen Materialien und bei konstant bleibendem Lösungsvolum ausgeführt, indem wir uns, wie bei früheren Arbeiten¹⁾, auf bestimmte Bedingungen festlegten.

Die Färbeversuche ohne Glaubersalz geben dabei das originale Verhalten der reinen Farbstofflösung wieder, sind also mehr „wissenschaftlich“, die mit Zusatz von Glaubersalz ausgeführten Parallelversuche repräsentieren ein künstlich verändertes System, eine Vergröberung des Dispersitätsgrades, und entsprechen mehr den „technischen“ Bedingungen.

Unter Aufziehvermögen geben wir an, wieviel Prozent des ursprünglich in Lösung vorhandenen Farbstoffs am Ende des einstündigen Färbeversuchs an die Baumwolle adsorbiert waren; dieser Wert wurde durch Titration eines aliquoten Teils der gebrauchten Färbeflotte ermittelt. Die Flotte war während des Versuchs durch Rückflusskühler gegen Eindampfen geschützt. Da zur weiteren Beurteilung der Adsorption auch ihre mehr oder minder grosse Reversibilität charakteristisch ist, bestimmten wir weiter die Abzieh-

¹⁾ P. Ruggli und A. Fischli, *Helv.* **7**, 496, 507, 514 (1924); P. Ruggli und S. Pestalozzi, *Helv.* **9**, 365 (1926).

barkeit der Färbung durch heisses Wasser unter bestimmten Bedingungen, ausgedrückt wieder in Prozenten des zu Beginn des Färbeversuchs vorhandenen Gesamtfarbstoffs. Die Differenz von Aufziehvermögen und Abziehbarkeit bezeichnen wir als „Baumwollaffinität“ im Sinne des Färbers oder kurz als Affinität. Dadurch erhalten wir für jeden Farbstoff eine einzelne charakteristische Zahl, doch ist es zur Beurteilung günstig, auch die ersteren beiden Werte im Auge zu behalten. Wir nehmen dabei entsprechend den üblichen Anschauungen an, dass Substantivität bzw. Baumwollaffinität innerhalb gewisser Grenzen mit der Teilchengrösse zusammenhängt, derart, dass nicht substantive Farbstoffe hochdispers, substantive aber mehr oder weniger kolloiddispers sind.

Um für die Substantivität in unserem Sinne eine ganz ungefähre zahlenmässige Grenze anzugeben, schlagen wir vor, für einen substantiven Farbstoff, der in Gegenwart von Glaubersalz gefärbt wurde, eine Affinität von wenigstens 15 zu verlangen. Das theoretische Maximum der Affinität (bei einem quantitativ aufziehenden und gar nicht abziehbaren Farbstoff) wäre 100.

Die Viskosität¹⁾ der Farbstofflösungen haben wir, soweit sie bestimmt wurde, auf die Viskosität des Wassers (gleich 1) bezogen, also die relative Viskosität angegeben. Bei ihrer Beurteilung gehen wir von dem Gedanken aus, dass die Viskosität hochdisperser verdünnter (z. B. einprozentiger) Lösungen kaum grösser als die des Wassers ist. Eine wesentlich gesteigerte Viskosität weist dagegen auf kolloiden Charakter hin. Zugleich mit der Viskosität haben wir mit dem Viskosi-stalagmometer von *Fr. V. v. Hahn* auch die Oberflächenspannung bestimmt, doch zeigte sie bei den in vorliegender Arbeit untersuchten Farbstoffen nur kleine Unterschiede, so dass wir sie nicht weiter besprechen.

Bei der Diffusion durch 1-proz. Gelatinegallerte wandern hochdisperse Farbstoffe schnell, innerhalb 24 Stunden beispielsweise 14 bis 19 mm, kolloide dagegen langsam, schätzungsweise nur 0 bis 4 mm.

C. Ergebnisse.

I. Einfluss der Komponenten des Farbstoffs.

Die Kenntnis der Komponenten genügt dem Farbstoffchemiker oft, um ungefähre Schlüsse auf die Eigenschaften eines Farbstoffs zu ziehen. Aber diese „gefühlsmässigen“ Schlüsse sind ziemlich grob und unsicher; auch geben sie keine Gründe, sondern nur Erfahrungen an. So sind erfahrungsgemäss z. B. die Benzidin-, Benzothiazol- und *J*-Säure-Komponente meist günstig für die Substantivität. Aber schon bei Farbstoffen aus Benzidinderivaten beginnt der feinere Einfluss der Konstitution sich zu zeigen, indem o-substituierte Benzidine (ortho in bezug auf die Aminogruppe) substantive, m-substituierte nicht substantive Farbstoffe geben sollen; wenn anderseits die m-Substituenten einen Ring bilden

¹⁾ Vgl. *E. Hatschek*, Die Viskosität der Flüssigkeiten, Verlag *Steinkopff* 1929.

(Benzidinsulfon, Diamino-carbazol usw.), so tritt wieder Substantivität auf. In dieser Art gibt es noch einige weitere „Regeln“, auf die wir früher schon hingewiesen haben¹⁾. Auch fallen beim Färben isomerer Farbstoffe schon dem blossen Auge öfter grosse Unterschiede auf: Kongorubin (Benzidin gekuppelt mit 1 Mol Naphtionsäure und 1 Mol 2-Naphtol-8-sulfosäure) wird von Baumwolle wesentlich schlechter adsorbiert als Kongokorinth (Benzidin gekuppelt mit Naphtionsäure und 1-Naphtol-4-sulfosäure).

Wie weit ein Suchen nach „substantivierenden“ und „nicht substantivierenden“ Komponenten theoretische Berechtigung hat, kann zweifelhaft erscheinen, da man sicher den Bau der ganzen Farbstoffmolekel zugrunde legen muss. Bezüglich der oben genannten Beispiele sind wir z. B. der Ansicht, dass u. a. der sterische Bau der Molekel einen Einfluss auf die Assoziationsfähigkeit hat und mithin den kolloiden oder hochdispersen Charakter der Lösung bestimmt. Auf alle Fälle sind wir überzeugt, dass die Bearbeitung des Materials nach Komponenten als Arbeitsrichtung auch weiterhin nützlich ist. Auf andere Gesichtspunkte kommen wir weiter unten zurück.

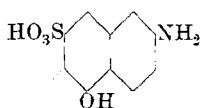
Der Einfluss der Diazokomponente wurde soeben an einigen Beispielen aus der Benzidinreihe erwähnt. Ein weiteres Beispiel liegt in der Beobachtung von *R. Anschütz* und *G. Schultz*²⁾, dass die Farbstoffe aus Dehydro-thio-xyloidin mit Amino in p-Stellung zum μ -Kohlenstoffatom des Thiazolrings substantiv, die isomeren mit o-Aminogruppe dagegen nicht substantiv sind.

Im folgenden beschäftigen wir uns mit dem Einfluss der Kupplungskomponente. Wir haben uns hier eine spezielle Aufgabe gestellt, indem wir Reihen isomerer Farbstoffe untersuchten, um den Einfluss der Molekulargrösse und des Sulfonierungsgrades auszuschalten. Unter den in Betracht kommenden Kupplungskomponenten findet sich eine genügende Anzahl von Isomeren bei den Amino-naphtol-sulfosäuren, denen wir die kürzlich von uns dargestellte und untersuchte³⁾ 6-Amino-2-naphtol-4-sulfosäure beigesellen, die wir hier (wegen ihrer Herkunft aus der *Böniger-Säure*) kurz als „B-Säure“ bezeichnen wollen. Die punktierte Linie zeigt in den folgenden Formeln den Kupplungsort bei alkalischer Reaktion an.

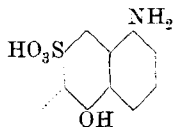
¹⁾ Vgl. z. B. Diss. *S. Pestalozzi*, Basel 1925. Die meisten derartigen Beobachtungen sind zuerst von *P. Friedländer* in den allgemeinen Abschnitten seiner „Fortschritte der Teerfarbenfabrikation“ zusammengefasst worden. Anscheinend sind sie bisher nur vom Standpunkt der technischen Brauchbarkeit aus untersucht.

²⁾ B. 58, 64 (1925); vgl. hierzu weiter *H. Hauser*, Helv. 11, 198 (1928).

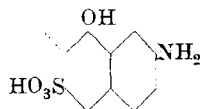
³⁾ Helv. 12, 1034 (1929); 13, 756 (1930).



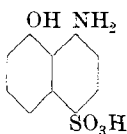
2-Amino-5-naphthol-
7-sulfosäure, J-Säure



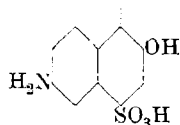
1-Amino-5-naphthol-
7-sulfosäure, M-Säure



2-Amino-8-naphthol-
6-sulfosäure, γ-Säure



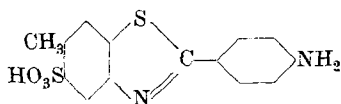
1-Amino-8-naphthol-4-sulfosäure,
S-Säure (Chicagoblau-Säure)



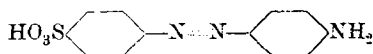
6-Amino-2-naphthol-4-sulfosäure,
neue „B-Säure“

Diese Amino-naphthol-sulfosäuren kuppeln in alkalischer Lösung ausnahmslos in o-Stellung zur Hydroxylgruppe, wobei die neue B-Säure nur insofern von den übrigen abweicht, als die Azogruppe in eine α-Stellung des Naphtalinkerns eingreift, während sie bei den vier übrigen eine β-Stellung besetzt.

Da bei den üblichen Mono-azofarbstoffen von vornherein keine nennenswerte Baumwollaffinität zu erwarten war, haben wir nur eine solche Reihe untersucht, mit Dehydro-thio-toluidin-sulfosäure (abgekürzt DTS) der Formel I als Diazo-komponente. Dass wir gerade diese Verbindung wählten, hat seinen Grund darin, dass nach früheren Versuchen¹⁾ bei Thiazolderivaten bisweilen interessante Übergänge bezüglich der Adsorbierbarkeit gefunden wurden.



I
Dehydro-thio-toluidin-sulfosäure ²⁾
DTS



II
Amino-azobenzol-p-sulfosäure
A^s → A'

Wir haben also diazotiertes DTS alkalisch mit den oben genannten Amino-naphthol-sulfosäuren gekuppelt und die entstehenden fünf Farbstoffe auf ihr Verhalten gegen Baumwolle quantitativ geprüft. Das Ergebnis findet sich in Tabelle I. (Zum Vergleich haben wir das Verhalten des bekannten Farbstoffs „Erika B“ beigefügt, der durch Kupplung von Dehydro-thio-xylydin mit 1-Naphthol-3,8-disulfosäure erhalten wird.)

¹⁾ P. Ruggli und S. Pestalozzi, Helv. 9, 365 (1926).

²⁾ Die Stellung der Sulfogruppe für das Produkt der „gewöhnlichen“ Sulfonierung ist im Sinne dieser Formel von M. T. Bogert und F. D. Snell bewiesen; vergl. Color Trade Journal 14, 109 (1924).

Tabelle I.

Farbstoff	Färbung	Ohne Glaubersalz			Mit Glaubersalz		
		Aufzieh- vermögen	Abzieh- barkeit	Affinität	Aufzieh- vermögen	Abzieh- barkeit	Affinität
DTS → J-Säure	rot	6	2	4	25	19	6
DTS → M-Säure	violett	10	2,7	7,3	29	26	3
DTS → γ-Säure	braun	4,5	2	2,5	19	16	3
DTS → S-Säure	violettstichig blau	8	5	3	23	17	6
DTS → B-Säure	olivgrau	8	3,2	4,8	20	16	4
Erika B	violettstichig rot	12,2	5,5	6,7	21	12	9

Ergebnis: Die Farbstoffe sind, wie die kleinen Affinitätswerte zeigen, sämtlich nicht substantiv. In den Versuchen ohne Glaubersalz liegen die Aufziehwerte unter 10%, in denen mit Glaubersalz liegen sie natürlich höher und steigen bis gegen 30% (DTS → M-Säure), doch wird der grösste Teil durch Einlegen in heisses Wasser (vgl. exp. Teil) wieder abgezogen, so dass die Affinität gering ist. Grössere Unterschiede im Einfluss der verschiedenen Amino-naphtol-sulfosäuren zeigen sich nicht. Auch die sonst oft günstig wirkende¹⁾ J-Säure macht keine Ausnahme.

Für das Auge erscheinen zwar die Färbungen kräftig, doch hängt das teilweise mit der Lebhaftigkeit der Farbstoffe zusammen. Es rührt ferner daher, dass wir aus analytischen Gründen in allen Versuchen ziemlich viel Farbstoff (0,15 g auf 5 g Baumwolle) verwenden mussten. Dies entspricht zwar in der Ausdrucksweise des Färbers formell einer 3-proz. Färbung, in Wirklichkeit aber viel mehr, weil unsere Farbstoffe 100-proz. waren bzw. auf 100% umgerechnet wurden, während die substantiven Handelsfarbstoffe meist höchstens 50-proz. sind²⁾.

Das zum Vergleich herangezogene Erika B wird in der Technik als „substantiv bezeichnet, doch verdankt es dies ebenfalls nur seiner Intensität oder Leuchtkraft. Sein Aufziehvermögen entspricht ungefähr dem der andern Beispiele; es wird etwas weniger, aber immer noch recht weitgehend abgezogen, und die Affinität ist, wenn auch etwas besser, doch recht gering. So unechte Färbungen dürfen eben in der Praxis nicht warm gewaschen werden.

Bei der Diffusion durch 1-proz. Gelatinegallerte (vgl. die später folgende Tabelle V) zeigten die obigen DTS-Farbstoffe eine etwas geringere Diffusionsgeschwindigkeit als Erika B. Nach 24 Stunden betrugen die zurückgelegten Wege 8—10 mm, bei Erika 14 mm. (Vgl. das substantive Kongorot mit nur 4 mm.)

Wir gingen dann zu Disazofarbstoffen über und untersuchten fünf isomere Farbstoffe, in denen Amino-azobenzol-p-sulfo-

¹⁾ Vgl. D.R.P. 198102 der *Farbenfabriken vorm. F. Bayer*; *Frdl.* 9, 384 (1906).

²⁾ Kolloidchemische Gesetze gelten meist besser bei „verdünnter Adsorption“, doch werden bei Farbstoffen dann die Analysenfehler zu gross.

säure (Formel II) als Diazokomponente mit den verschiedenen Amino-naphtol-sulfosäuren gekuppelt war. Das Ergebnis zeigt Tabelle II.

Tabelle II.

$A^s \rightarrow A$ bedeutet Anilin-sulfosäure \rightarrow Anilin (d. h. Amino-azobenzol-p-sulfosäure, Formel II)

Farbstoff	Färbung	Ohne Glaubersalz			Mit Glaubersalz		
		Aufzieh- vermögen	Abzieh- barkeit	Affinität	Aufzieh- vermögen	Abzieh- barkeit	Affinität
$A^s \rightarrow A \rightarrow$ J-Säure	matt violettrosa	6	3	3	14	10	4
$A^s \rightarrow A \rightarrow$ M-Säure	lila	7	4	3	12	8	4
$A^s \rightarrow A \rightarrow$ γ -Säure	braun	6	3,2	2,8	8	4	4
$A^s \rightarrow A \rightarrow$ S-Säure	blau	6	2	4	16	12	4
$A^s \rightarrow A \rightarrow$ B-Säure	schwach oliograu	9	4	5	15	10	5

Ergebnis: Diese unter sich isomeren Farbstoffe sind noch weniger substantiv als die vorige Reihe; die Färbungen sind auch für das Auge sehr schwach. Auch hier sieht man keinen nennenswerten Einfluss im Charakter der Kupplungskomponente. Ihre Diffusion durch Gelatine beträgt nach 24 Stunden 8 bis 13 mm (Tabelle V), entspricht also ungefähr derjenigen der vorigen Gruppe.

Um nun sicher in das substantive Gebiet hineinzukommen, haben wir endlich mit Benzidin als (doppelter) Disazokomponente durch alkalische Kupplung fünf unter sich isomere Disazofarbstoffe dargestellt, deren Farbe und färberisches Verhalten Tabelle III wiedergibt. Zum Vergleich ist Kongorot (Benzidin \rightarrow 2 Mol Naphthionsäure) mit aufgenommen.

Tabelle III.

B bedeutet Benzidin.

Farbstoff	Färbung	Ohne Glaubersalz			Mit Glaubersalz		
		Aufzieh- vermögen	Abzieh- barkeit	Affinität	Aufzieh- vermögen	Abzieh- barkeit	Affinität
B \rightarrow 2 Mol J-Säure	braunviolett („Oxaminviolett“)	11	0,5	10,5	50	10	40
B \rightarrow 2 Mol M-Säure	violetttöchig blau	17	0,5	16,5	45	10	35
B \rightarrow 2 Mol γ -Säure	schwarzblau („Diaminschwarz R0“)	21	0,7	20,3	54	14	40
B \rightarrow 2 Mol S-Säure	blau (mit schwachem Violetttöchig)	11	1	10	50	12	38
B \rightarrow 2 Mol B-Säure	bläulich grau	9	1	8	18	6	12
Kongorot		30,6	0,1	30,5	64	8	56

Ergebnis: Betrachten wir zunächst die Farbstoffe mit J-, M-, γ - und S-Säure, so sind sie, wie erwartet, substantiv. Zwei von ihnen, Oxaminviolett und Diaminschwarz RO, werden technisch gebraucht. Die Farbstoffe erreichen aber lange nicht die Substantivität von Kongorot¹⁾. Der γ -Säure-Farbstoff zieht am besten auf, wie namentlich beim Versuch ohne Glaubersalz hervortritt; beim Versuch mit Glaubersalz ist ihm der J-Säure-Farbstoff ungefähr gleich.

Eine ganz auffallende Ausnahme macht aber der Benzidin-farbstoff mit der neuen B-Säure (6-Amino-2-naphtol-4-sulfosäure), dessen Zahlen mit viel kleineren Werten ganz aus der Reihe fallen, so dass man den Farbstoff nicht oder kaum mehr als substantiv bezeichnen kann. Wenn wir, wie eingangs vorgeschlagen, bei Versuchen mit Glaubersalz eine Affinität von mindestens 15 verlangen, so liegt der Farbstoff mit 12 etwas unter der Grenze. Die Aufzieh- und Affinitätswerte betragen weniger als die Hälfte der Werte bei den andern Farbstoffen. Auch fällt schon beim Färben das schlechte Ausziehen der Bäder auf, so dass ein „Nachzug“ mit frischer Baumwolle fast gleich ausfällt wie die erste Färbung. Bemerkenswert ist nur, dass seine Diffusion keine deutliche Abweichung von den Werten der andern Benzidinfarbstoffe zeigt (Tabelle V).

Wenn wir versuchen, diese Abweichung bei der Adsorption konstitutiv zu begründen, so liegt ein wesentlicher Unterschied der B-Säure in dem Eintritt der Azogruppe in eine α -Stellung, was wieder auf sterische Einflüsse hinzuweisen scheint.

Wesentlich war uns weiter die Erkenntnis, dass der J-Säure in diesen Kombinationen keine wesentliche Vorzugsstellung gegenüber den andern Amino-naphtol-sulfosäuren zukommt. Ein tiefergehender Wechsel in der Kupplungskomponente, z. B. Übergang zur Naphtionsäure, ändert natürlich die Affinität wesentlich; es sollen daher auch Naphtylamin-sulfosäuren noch untersucht werden.

Will man aus den bisher besprochenen 15 Farbstoffen noch weitere Beziehungen ableiten, so kann man sagen: Die Affinität ist symbat der Atomzahl, die schon W. Biltz²⁾ als wesentlich betrachtet als das Molekulargewicht. Sie ist antibat dem Sulfonierungsgrad. Weitere Schlüsse sollen daraus nicht gezogen werden, da hier gemischte Einflüsse vorliegen.

II. Existiert ein Einfluss der „Kupplungsrichtung“ (Pfeilrichtung).

In den abgekürzten Formeln der Azofarbstoffe pflegt man die Komponenten mit Pfeilen zu verbinden, die von der Diazokomponente zur Kupplungskomponente hinweisen. Kuppelt man ein

¹⁾ Vergleichende Aufzienversuche mit Kongorot und Oxaminviolett (Benzidin \rightarrow 2 J-Säure) in Abhängigkeit von der Molkonzentration resp. Verdünnung wurden im hiesigen Institut vor längerer Zeit von Dr. Zäslin ausgeführt und in Kurven dargestellt. Sie zeigten sehr schön, wie mit zunehmender Verdünnung das prozentuale Aufziehvermögen beim Kongorot viel stärker zunimmt als beim Oxaminviolett.

²⁾ Z. physikal. Ch. 77, 91 (1911).

Diamin R_1 mit zwei Kupplungskomponenten R_2 und R_3 , so erhält man den Typus I eines primären¹⁾ Disazofarbstoffs (Diaminfarbstoffs), der in der Regel substantiv ist.

Typus I, primärer Disazofarbstoff, $R_2 \leftarrow R_1 \rightarrow R_3$

Kuppelt man anderseits ein diazotierbares Amin R_1 mit einem zweiten Amin R_2 und dessen Aminogruppe mit einer Schlusskomponente R_3 , so erhält man den Typus II eines sekundären Disazofarbstoffs.

Typus II, sekundärer Disazofarbstoff, $R_1 \rightarrow R_2 \rightarrow R_3$

Dieser Typus mit der Pfeilrichtung $\rightarrow \rightarrow$ wird in der Regel als nicht substantiv bezeichnet, obwohl auf gelegentliche Übergänge hingewiesen wird. Von den 55 sekundären Disazofarbstoffen in den Tabellen von *G. Schultz*²⁾ sind 50 nur für Wolle geeignet, 2 auch für Halbwolle³⁾ und nur 3 für Baumwolle⁴⁾. Letztere enthalten α -Naphtylamin als R_2 und können daher in fertiger Form ebensogut vom 1,4-Naphtylendiamin nach Typus I abgeleitet werden.

Da die Azogruppe an sich symmetrisch ist und keine „Pfeilrichtung“ erkennen lässt⁵⁾, sollte ein färberischer Unterschied zwischen Typus I und II *ceteris paribus* nicht existieren. Es erschien uns daher zweckmässig, einige Beispiele quantitativ daraufhin zu prüfen.

Als Beispiel des Typus I wählten wir das rein dargestellte substantive Oxaminviolett

J-Säure \leftarrow Benzidin \rightarrow J-Säure.

Als Beispiele des Typus II stellten wir dar

α -Naphtylamin \rightarrow J-Säure \rightarrow J-Säure und

Dehydro-thio-toluidin \rightarrow J-Säure \rightarrow J-Säure.

Dass wir gerade diese drei Farbstoffe verglichen, hat den Grund, dass die andern Variablen nahezu gleich sind. Die Molekulargewichte (728, 687, 784) und die Atomzahlen (72, 66, 74) liegen in derselben Grössenordnung; auch der Sulfonierungsgrad⁶⁾ ist nahezu derselbe,

¹⁾ Der Ausdruck „primär“ wird in einigen Lehrbüchern sowohl für diesen Typus wie auch für die Kombination einer doppelt kuppelnden Komponente (z. B. Resorcin) mit 2 Mol Diazoverbindung gebraucht; andere Werke bezeichnen nur den letzteren Typus als primär.

²⁾ 6. Auflage.

³⁾ Sulfoncyanin und Naphtylaminschwarz.

⁴⁾ Diaminblau RG und zwei Sorten Diaminogenblau. Inzwischen sind allerdings noch weitere Beispiele hinzugekommen.

⁵⁾ Man kann sie meist nur nach der Lage der Auxochrome oder auf Grund technischer Erfahrung angeben.

⁶⁾ Der Sulfonierungsgrad kann definiert werden entweder als Gewicht sämtlicher SO_3Na -Gruppen $\times 100$ /Molekulargewicht oder als Atomzahlen sämtlicher SO_3Na -Gruppen $\times 100$ /Atomzahl der Molekel; nach ersterer Berechnung beträgt er für diese drei Farbstoffe 28,3; 30,0; 26,3.

da alle Molekeln zwei Sulfogruppen tragen. Eine absolute Übereinstimmung ist natürlich nicht zu erzielen, wenn man nicht isomere Farbstoffe nehmen will, was eben vermieden werden sollte. Das Ergebnis geht aus Tabelle IV hervor.

Tabelle IV.

Farbstoff	Färbung	Ohne Glaubersalz			Mit Glaubersalz		
		Aufzieh- vermögen	Abzieh- barkeit	Affinität	Aufzieh- vermögen	Abzieh- barkeit	Affinität
J \leftarrow Benzidin \rightarrow J	braunviolett	11	0,5	10,5	50	10	40
α -Naphthylamin \rightarrow J \rightarrow J	blauviolett	32	3	29	39	7	32
DT \rightarrow J \rightarrow J	rotbraun	35	3	32	83	7	76

Ergebnis: Auch die beiden letzteren Farbstoffe sind ausgesprochen substantiv; bei den Versuchen ohne Glaubersalz werden sie sogar dreimal so stark adsorbiert wie der Benzidinfarbstoff. In Gegenwart von Glaubersalz ist die Affinität von Naphthylamin \rightarrow J \rightarrow J etwas geringer als beim Benzidinfarbstoff bzw. der Einfluss des Salzes ist weniger eingreifend. Der Farbstoff Dehydro-thio-toluidin \rightarrow J \rightarrow J ist dagegen auch hier viel substantiver als der Benzidinfarbstoff; er ist mit einem Aufziehvermögen von 83 und einer Affinität von 76 der substantivste¹⁾ Farbstoff, den wir bis jetzt geprüft haben. Er wird auch bedeutend stärker adsorbiert als Kongorot. Seine Diffusion zeigt mit 1 mm nach 24 Stunden den erwarteten sehr geringen Wert (Kongorot 4 mm). Der Naphthylaminfarbstoff diffundiert merklich rascher (7 mm).

Demnach hat also die Kupplungsrichtung (Pfeilrichtung) an sich keinen massgebenden Einfluss auf die Eigenschaften; die Nicht-substantivität der meisten sekundären Disazofarbstoffe ist auf andere Ursachen zurückzuführen.

Nun kann man bei unseren substantiven Farbstoffen des Typus II und den paar technisch bekannten immer noch sagen, dass Substantivität nur dann vorhanden sei, wenn R₂ eine Naphtalin-komponente ist. Es schien daher weiter erforderlich, auch sekundäre Disazofarbstoffe mit einem Benzolkern als Mittelkomponente (R₂ = Anilin oder eines seiner Derivate) durchzuprüfen, weil hier nach der Literatur anscheinend nirgends Substantivität vorkommt. Dies führte zum Studium der Biebricher Scharlach-Reihe.

Zum Schlusse dieses Abschnitts geben wir in Tabelle V noch den Überblick über die Diffusionsgeschwindigkeit der bisher besprochenen Farbstoffe, einschliesslich einiger bekannter Standardfarbstoffe.

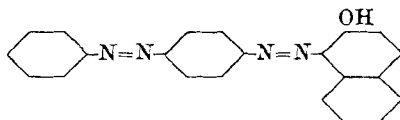
¹⁾ Es sei darauf hingewiesen, dass wir hier Komponenten haben, die auch in andern Fällen als „günstig“ gelten. Es sollen daher noch weitere Beispiele mit andern Komponenten geprüft werden.

Tabelle V.

Farbstoff	Diffusionsweg in mm nach			Farbstoff	Diffusionsweg in mm nach		
	5 Std.	24 Std.	48 Std.		5 Std.	24 Std.	48 Std.
Methylviolett 5 BO	10	19	22	$A^s \rightarrow A \rightarrow \gamma$	5	12	18
Erika B	5	14	16	$A^s \rightarrow A \rightarrow S$	4	9,5	14
Kongorot (rein)	1,5	4	5	$A^s \rightarrow A \rightarrow B$	3	8	10
$DTS \rightarrow J$	4,5	10	14	$Benzidin \rightarrow 2 J$	1,5	4	5
$DTS \rightarrow M$. . .	5	9,5	13	$Benzidin \rightarrow 2 M$	0,5	1	1,5
$DTS \rightarrow \gamma$. . .	4,5	9	12	$Benzidin \rightarrow 2 \gamma$	1,5	3	4
$DTS \rightarrow S$. . .	3,5	8,5	11	$Benzidin \rightarrow 2 S$	0,5	1,5	1,5
$DTS \rightarrow B$. . .	4	8,5	12	$Benzidin \rightarrow 2 B$	1	2,5	3,5
$A^s \rightarrow A \rightarrow J$. .	3,5	8	13	$Naphthylamin \rightarrow J \rightarrow J$	3	7	10
$A^s \rightarrow A \rightarrow M$.	6	13	19	$DT \rightarrow J \rightarrow J$	0,5	1	1,5

III. Die Gruppe des Biebricher Scharlach.

Im Jahre 1879 stellte *R. Nietzki*¹⁾ fest, dass diazotiertes²⁾ Amino-azobenzol mit β -Naphtol und seinen Sulfosäuren gekuppelt werden kann, und entdeckte so das „Biebricher Scharlach“, das seither als Schulbeispiel für sekundäre Disazofarbstoffe $R_1 \rightarrow R_2 \rightarrow R_2$ gebraucht wird. Der sulfofreie Farbstoff



fällt wegen seiner Unlöslichkeit in Wasser ausser Betracht; von den wasserlöslichen Sulfosäuren werden einzelne als rote saure Wollfarbstoffe technisch gebraucht.

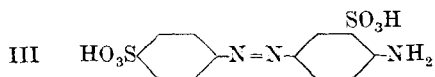
Diese Gruppe interessierte uns zunächst in der Hinsicht, unter diesen Wollfarbstoffen nach eventuellen Beispielen für „Baumwollaffinität“ zu suchen. Doch erwies sie sich weiter als geeignetes Feld, um den Einfluss von Zahl und Stellung der Sulfo- gruppen auf Löslichkeit, Viskosität, Diffusion und somit auf die Dispersitätsverhältnisse zu prüfen. Es handelt sich also teils um isomere, teils um „sulfohomologe“ Farbstoffe. Die Grundmolekel bleibt dabei dieselbe, Molekulargewicht und Atomzahl variieren jeweils nur mit der Zahl der Sulfo- gruppen.

Präparativ gingen wir so vor, dass wir Amino-azobenzol, Amino-azobenzol-p-sulfosäure (Formel II) und Amino-azobenzol-disulfosäure (Formel III) diazotierten und mit 2-Naphtol, 2-Naphtol-6-

¹⁾ B. 13, 800, 1838 (1880).

²⁾ Die Diazotierung war schon von *Kekulé* beobachtet und von *Caro* und *Schraube* näher studiert worden; B. 10, 2230 (1877).

sulfosäure (*Schäffer-Säure*), 2-Naphtol-3,6-disulfosäure (R-Säure) und 2-Naphtol-3,6,8-trisulfosäure in allen möglichen Kombinationen kuppelten.



So entstanden 11 Farbstoffe, die als Natriumsalze umkrystallisiert wurden.

Eine gewisse Einseitigkeit in der Wahl der Schlusskomponente, die noch mehr Isomeriefälle bieten könnte, soll durch weitere Untersuchungen behoben werden.

Zwecks kürzerer Bezeichnung sind in den Tabellen die drei Grundkomponenten des Farbstoffs (Anilin \rightarrow Anilin \rightarrow Naphtol) mit den Anfangsbuchstaben wiedergegeben und die Zahl und Verteilung der Sulfogruppen durch einen oder mehrere Indices ^s angedeutet. A^s \rightarrow A^s \rightarrow N^{sss} bedeutet also Amino-azobenzol-disulfosäure gekuppelt mit Naphtol-trisulfosäure.

Die Adsorptionsversuche (Färbeversuche) mit Baumwolle wurden unter gleichen Bedingungen wie früher ausgeführt. Dabei muss nur der Farbstoff A \rightarrow A \rightarrow N^s wegen zu geringer Löslichkeit weggelassen werden. Die Versuche sind, zugleich mit den übrigen gemessenen Eigenschaften, in Tabelle VI, S. 115 wiedergegeben.

Ergebnisse: Von den 10 untersuchten Farbstoffen sind 9 (d. h. alle ausser Nr. 2) ausgesprochen nicht substantiv, wie aus den geringen Werten für Aufziehvermögen und Affinität ohne oder mit Glaubersalz hervorgeht. Die Affinitäten liegen zwischen 0 und 6,5. Die schwerstlöslichen unter den hinreichend löslichen Farbstoffen (Nr. 1) erreicht ein wenig höhere Aufziehwerte (10,3 bzw. 12%), was durch erhöhte Abziehbarkeit wieder kompensiert wird, im Sinne der eingangsaufgestellten Behauptung, dass diejenige Adsorption, die nur durch Schwerlöslichkeit erzielt wird, stark reversibel ist, d. h. durch starke Abziehbarkeit des Farbstoffs weitgehend wieder aufgehoben wird.

Im Gegensatz zu diesen 9 Beispielen finden wir nun in der Tabelle einen vereinzelt Farbstoff A^s \rightarrow A \rightarrow N (Nr. 2), der ausgesprochen stark adsorbiert wird und damit völlig an der Reihe herausfällt. Ohne Glaubersalz ziehen schon 41% mit Glaubersalz 52% auf. Auch die Haftfestigkeit ist ordentlich soweit man dies von einem substantiven Farbstoff verlangen kann indem nach der Abziehprobe mit heissem Wasser noch 37 bzw. 39% auf der Faser bleiben. Damit gehört der Farbstoff in die Reihe der regulären substantiven Farbstoffe¹⁾.

¹⁾ Dies wurde bisher anscheinend nirgends erwähnt. Dass der Farbstoff technisch nicht für Baumwolle gebraucht wird, beruht auf mangelhaftem Egalisiervermögen, unschöner Nuance und der Tatsache, dass gerade im Rot eine grosse Anzahl besserer Farbstoffe zur Verfügung stehen. Nachträglich fanden wir einen Hinweis von H. E. Fischer (Künstliche organische Farbstoffe, S. 140), dass deutliches Färbevermögen für Baumwolle auch bei Croceinschlarlach 3 B auftritt.

Tabelle VI.

Nr.	Schultz-Lehmann Nr.	Farbstoff	Zahl der Sulfo-Gruppen	Mol.-Gew.	Atom-Zahl	ohne Glaubersalz			mit Glaubersalz			Löslichkeit: 100 g Lsg. enthalten
						Aufzieh- vermögen	Abzieh- barkeit	Affinität	Aufzieh- vermögen	Abzieh- barkeit	Affinität	
1	536	A → A → N ^s	1	454	47	—	—	—	—	—	—	0,02 g
2	562	A ^s → A → N	1	454	47	41,5	4	37,5	52	13	39	viskos
3	537	A → A → N ^{ss}	2	556	51	10	5	5	12	5,5	6,5	0,35 g
4	565	A ^s → A → N ^s	2	556	51	3	2	1	11	10	1	> 27 g
5	569	A ^s → A ^s → N	2	556	51	6	2,5	3,5	8	4	4	leicht löslich, konz. Lsg. etwas viskos
6	538	A → A → N ^{sss}	3	658	55	3,5	1,5	2	4,5	2,5	2	8,4 g
7		A ^s → A → N ^{ss}	3	658	55	2,5	1,5	1	7,2	4,2	3	3,55 g
8		A ^s → A ^s → N ⁶	3	658	55	3	2	1	5	3	2	ca. 20 g
9		A ^s → A → N ^{sss}	4	760	59	1	1	0	1	1	0	ca. 15 g ¹⁾
10	573	A ^s → A ^s → N ^{ss}	4	760	59	2	2	0	3	3	0	ca. 10 g
11		A ^s → A ^s → N ^{sss}	5	862	63	0,7	0,7	0	1	1	0	ca. 20 g ¹⁾

¹⁾ Es scheint beim Schütteln mit Wasser ein Hydrat zu krystallisieren. Eine Filtration lässt sich nicht ausführen, die höheren Zahlen sind nur Schätzungen.

Man muss nun nach dem Grund für diese Ausnahme fragen; in der Tat halten wir gerade das Studium solcher Ausnahmefälle für nützlich zur Lösung des Problems. Molekulargewicht (454) und Atomzahl (47) kommen hier als Gründe für die starke Adsorption nicht in Betracht, da der Farbstoff mit diesen Werten am unteren Ende der Reihe steht. Da er unter den untersuchten Beispielen die einzige Monosulfosäure ist (die andere Monosulfosäure war viel zu wenig löslich zur Untersuchung), steht hier die Bedeutung der Löslichkeit wieder zur Diskussion. Wir haben daher die Farbstoffe auf ihre Löslichkeit untersucht und die Zahlen, soweit sie sich ermitteln lassen, in der Tabelle VI angegeben.

Die Löslichkeit eines Farbstoffs ist nur dann leicht zu bestimmen, wenn eine Trennung der Lösung vom überschüssigen Bodenkörper gut möglich ist. Bei vielen Farbstoffen, insbesondere solchen, welche sich dem kolloiden Gebiet nähern, ist die Bestimmung schwer und oft illusorisch, weil dicke tieffarbige Pasten entstehen, bei denen keine Filtration möglich ist. Auch kann man schwer erkennen, ob solche dickflüssige Lösungen überhaupt klar sind oder suspendierte Teilchen enthalten. So wird beispielsweise die Löslichkeit von Kongorot ausserordentlich verschieden angegeben¹⁾. Auch *L. Pelet-Jolivet*²⁾ weist auf die Unsicherheit solcher Bestimmungen hin.

Wir strebten daher nicht nach grosser Genauigkeit, suchten aber wenigstens gröbere Täuschungen auszuschalten. Wir bestimmten daher die Löslichkeit einfach bei Zimmertemperatur (25°), indem wir überschüssiges Farbstoffpulver mit Wasser eine Stunde auf der Maschine schüttelten, filtrierten und gewogene Mengen Lösung zur Trockne verdampften; Schlusstemperatur 110°. Auf Erwärmen wurde bei der Auflösung verzichtet, weil manche von diesen Farbstoffen schon bei Zimmertemperatur eine sehr grosse Löslichkeit zeigen, und weil es fraglich ist, ob aus heiss dargestellten Lösungen der Überschuss beim Erkalten richtig auskristallisiert.

So liessen sich die schwerer löslichen unter den genannten Farbstoffen ziemlich genau prüfen, bei den leichter löslichen geht so viel Farbstoff in Lösung, dass dieselbe dickflüssig wird. In einzelnen Fällen konnte man sie wenigstens durch Baumwollfilter saugen, über Nacht stehen lassen und von einem eventuell vorhandenen Bodensatz abpipettieren. In andern Fällen war auch das nicht möglich, bisweilen schienen Hydrate zu kristallisieren; die Zahlen sollen daher nur qualitativ gewertet werden.

Der allgemeine Vergleich ergibt für unsere Beispiele folgende Tatsachen:

Die Stellung der Sulfogruppe ist sehr wesentlich. Vergleicht man Beispiele mit gleicher Zahl an Sulfogruppen, so haben Sulfogruppen in den Anilinkernen (d. h. in der Amino-azobenzol-Komponente) weit grösseren Einfluss auf die Löslichkeit als in der Naphtolkomponente³⁾.

$A^s \rightarrow A \rightarrow N$ sehr leicht löslich	$A^s \rightarrow A^s \rightarrow N$ sehr leicht löslich
$A \rightarrow A \rightarrow N^s$ sehr schwer löslich	$A \rightarrow A \rightarrow N^{ss}$ schwer löslich (0,35%)
$A^s \rightarrow A^s \rightarrow N^s$ sehr leicht löslich (20%)	
$A \rightarrow A \rightarrow N^{sss}$ nur zu 8,4% löslich.	

¹⁾ Vgl. die Literatur in der Diss. *W. Overbeck*, Göttingen 1926.

²⁾ Die Theorie des Färbeprozesses, Dresden 1910, S. 13.

³⁾ Die von uns benutzte *Schäffer*-Säure ist als Natriumsalz an sich schon als ziemlich schwer löslich bekannt, aber schon das nächste „Sulfohomologe“, die R-Säure, ist leicht löslich. Immerhin ist eine Erweiterung durch Verwendung anderer Naphtolmonosulfosäuren erwünscht.

Was die Anzahl der Sulfogruppen betrifft, so pflegt im allgemeinen mit steigender Zahl die Wasserlöslichkeit zuzunehmen. Diese Erfahrung gilt bei den vorliegenden Beispielen nur in groben Zügen und wird durch einige Beispiele durchbrochen. In der folgenden Aufzählung nimmt z. B. mit steigender Zahl der Sulfogruppen die Löslichkeit ab, was insofern bemerkenswert ist, als Beispiel 8 und 10 neben neuen Sulfogruppen auch die Gruppen von No. 4 unverändert enthalten.

Nr. 4, Disulfosäure $A^s \rightarrow A \rightarrow N^s$, zu 27% löslich

Nr. 8, Trisulfosäure $A^s \rightarrow A^s \rightarrow N^s$, zu 20% löslich

Nr. 10, Tetrasulfosäure $A^s \rightarrow A^s \rightarrow N^{ss}$, zu ca. 10% löslich.

Grosses Gewicht möchten wir indes nicht auf diese Unterschiede legen, da sie auch von der Krystallisationsfähigkeit der Hydrate abhängen dürften.

Fassen wir speziell die Löslichkeit des einzigen substantiven Farbstoffs Nr. 2 ($A^s \rightarrow A \rightarrow N$) ins Auge, so zeichnet er sich durch sehr gute (nicht genau bestimmbare) Löslichkeit aus, wird aber darin von andern (nicht substantiven) Beispielen noch übertroffen. Auch sollte seine Leichtlöslichkeit nach den eingangs angeführten Meinungen eher ein Hindernis für die Substantivität sein. Wir glauben daher, den Löslichkeitszahlen an sich hier keine entscheidende Bedeutung zumessen zu können; der Grund für die gute Adsorption muss vielmehr in der Qualität der Lösung liegen.

In der Tat fällt der Farbstoff schon beim Auflösen durch seine Viskosität auf. Wir führten daher von allen Farbstoffen in entsprechend verdünnter (d. h. einprozentiger) Lösung Bestimmungen der relativen Viskosität aus, bezogen auf Wasser = 1, indem wir die bekannte Formel zugrunde legten

$$\eta_{\text{rel.}} = \frac{t \cdot s}{t_0 \cdot s_0}$$

t = Durchlaufszeit der Farbstofflösung,

t_0 = Durchlaufszeit des Wassers,

s = spez. Gewicht der Farbstofflösung,

s_0 = spez. Gewicht des Wassers bei gleicher Temperatur.

Selbstverständlich wurden die Lösungen unter gleichen Bedingungen hergestellt und die Viskositäten zu gleichen Zeiten nach erfolgter Auflösung bestimmt. Das Ergebnis zeigt Tabelle VII, S. 118.

Die Wiederholung der Bestimmungen nach verschiedenen Zeiten sollte Aufschluss über die Viskositätszunahme mit der Zeit geben. Diese Zunahme ist überall erkennbar, aber relativ klein. Einzelheiten darüber vergl. in der Diss. *A. Zimmermann*, Basel 1931.

Ergebnis: Vergleicht man die Viskosität beispielsweise nach 24 Stunden, so zeigen von den neun Farbstoffen, deren Löslichkeit die Herstellung einprozentiger Lösungen gestattete, acht keine nennenswerte Erhöhung indem ihre relative Viskosität zwischen 1,01 und 1,03 schwankt. Es liegen normale hochdisperse Lösungen vor, was mit ihrer mangelhaften Adsorption an Baumwolle übereinstimmt.

Tabelle VII.

Relative Viskosität der 1-proz. Lösungen bei 23,5°. Durchlaufszeit von Wasser: 80,68 Sek.

Nr.	Farbstoff	Durchlaufszeit in Sek. nach			Rel. Viskosität nach		
		24 Std.	48 Std.	12 Tagen	24 Std.	48 Std.	12 Tagen
2	$A^s \rightarrow A \rightarrow N$	127	132,5	135,2	1,58	1,65	1,68
4	$A^s \rightarrow A \rightarrow N^s$	82,2	83,2	83,8	1,02	1,03	1,04
5	$A^s \rightarrow A^s \rightarrow N$	82,6	82,6	83,2	1,03	1,03	1,03
6	$A \rightarrow A \rightarrow N^{sss}$	82	82,6	82,8	1,02	1,03	1,03
7	$A^s \rightarrow A \rightarrow N^{ss}$	82	82,7	86,2	1,02	1,03	1,08
8	$A^s \rightarrow A^s \rightarrow N^s$	81	82	82,4	1,01	1,02	1,02
9	$A^s \rightarrow A \rightarrow N^{sss}$	82,4	83	83,4	1,03	1,03	1,04
10	$A^s \rightarrow A^s \rightarrow N^{ss}$	80,8	81,9	82,6	1,01	1,02	1,03
11	$A^s \rightarrow A^s \rightarrow N^{sss}$	82,8	83,4	83,8	1,03	1,04	1,04

Nur der substantive Farbstoff Nr. 2 zeigt mit 1,58 eine wesentliche Erhöhung der relativen Viskosität (Durchlaufszeit 127 Sek. gegen Wasser mit 80,68 Sek.); dies weist auf kolloide Dispersität hin.

Um dies weiter zu bestätigen, wurde noch die Diffusion durch 1-proz. Gelatinegallerte gemessen. Zum Vergleich sind auch hier die Werte der Standardfarbstoffe Methylviolett (hochdispers) und Kongorot (kolloid) angegeben. Vgl. Tabelle VIII.

Tabelle VIII.

Nr.	Farbstoff	Diffusionsweg in mm nach		
		5 Std.	24 Std.	48 Std.
	Methylviolett . . .	10	19	22
	Kongorot	1,5	4	5
2	$A^s \rightarrow A \rightarrow N$	0	0	0,5
3	$A \rightarrow A \rightarrow N^{ss}$	6	11	19
4	$A^s \rightarrow A \rightarrow N^s$	5,5	17	20
5	$A^s \rightarrow A^s \rightarrow N$	6	13	17
6	$A \rightarrow A \rightarrow N^{sss}$	8	16	26
7	$A^s \rightarrow A \rightarrow N^{ss}$	6,5	17	23
8	$A^s \rightarrow A^s \rightarrow N^s$	8	12	17
9	$A^s \rightarrow A \rightarrow N^{sss}$	8	17	26
10	$A^s \rightarrow A^s \rightarrow N^{ss}$	8	17	22
11	$A^s \rightarrow A^s \rightarrow N^{sss}$	9	17	26

Ergebnis: Nach 24 Stunden beispielsweise betragen für die meisten Farbstoffe die Diffusionsstrecken 11 bis 17 mm, liegen also in dem für hochdisperse Farbstoffe üblichen Gebiet. Nur der substantive Farbstoff Nr. 2 fällt als Kolloid wieder aus der Reihe heraus, indem seine Diffusion praktisch gleich Null ist.

Wenn wir zum Schluss im Sinne unserer Problemstellung eine Erklärung versuchen, warum gerade der Farbstoff $A^s \rightarrow A \rightarrow N$ zur kolloiden Dispersion neigt, so kann dies auf Grund des vorliegenden Materials nur mit Vorsicht geschehen. Kolloider Charakter kann beruhen

1. auf Anwesenheit von Makromolekeln oder Eukolloiden im Sinne von *H. Staudinger*. In der Biebricher Scharlach-Gruppe sind die Molekeln aber viel zu klein, so dass diese Möglichkeit hier wegfällt.

2. auf Hydratation,

3. auf Assoziation kleinerer Molekeln zu grösseren Komplexen.

Die beiden letzteren Argumente können in Betracht kommen. Hydratation ist wohl bei den meisten wasserlöslichen Substanzen¹⁾ anzunehmen; sie dürfte bei Farbstoffen in der Regel eine Eigenschaft der Sulfogruppe sein. Dann sollte sie aber bei Poly-sulfosäuren erst recht eintreten und scheint in der Tat auch einzutreten, doch sind diese hier, wie auch in gewissen andern Fällen, nicht kolloid, so dass dieses Argument im vorliegenden Falle nicht das Wesentliche trifft²⁾.

Eher können wir die Assoziation der Einzelmolekeln, wie sie z. B. *E. Abderhalden* und *J. Heumann*³⁾ bei relativ kleinen Polypeptiden nachgewiesen haben, als wesentlich betrachten. Die vereinzelte Sulfogruppe am Ende der Molekel könnte ein stärkeres Dipolmoment⁴⁾ und damit vielleicht die Assoziation oder Hintereinanderschaltung zu Ketten von kolloiden Dimensionen begünstigen. Sulfosäuren sind in diesem Sinne anscheinend noch nicht physikalisch untersucht, doch hat die Sulfogruppe bekanntlich manche Ähnlichkeit mit der Nitrogruppe, die nach *P. Debye*⁵⁾ besonders starke Dipolmomente hervorruft. Auch ist bekannt, dass Dipole zur Assoziation neigen und sich vielfach

¹⁾ Es gibt allerdings auch Ausnahmen, wie Tetra-methyl-ammonium-chlorid.

²⁾ Auch aus einer kürzlich erschienen Arbeit von *H. Staudinger* und *R. Nodzu* geht hervor, dass der Einfluss der Hydratation z. B. auf die Viskosität keineswegs so gross ist, wie man bisher annahm. *Helv.* **13**, 1350 (1930).

³⁾ *B.* **63**, 1945 (1930).

⁴⁾ *O. Weigel* zeigte bereits an Zeolithen, dass Stoffe ohne grösseres Dipolmoment nicht adsorbiert werden; zitiert nach *G. Wiegner* und *K. W. Müller*, *Ztschr. f. Pflanzenernährung [A]* **14**, 335 (1929).

⁵⁾ Polare Molekeln, Leipzig 1929, besonders S. 58ff. Auch *Wo. Ostwald* hat das Dipolmoment einer Diskussion unterzogen und weist auch auf die bisherige Literatur hin; vgl. *Koll. Z.* **45**, 56, 114, 331 (1928).

durch Adsorbierbarkeit von den nicht polaren oder weniger polaren Molekeln unterscheiden.

Diese Anschauungen gedenken wir nun an weiterem Material nachzuprüfen und möchten sie vorläufig nur als Arbeitshypothese betrachten. Sie dürfte auch nur für bestimmte Fälle von der Art des vorliegenden in Betracht kommen; auf andere Fälle, wie z. B. die Benzidinfarbstoffe, erscheint sie zunächst nicht ohne weiteres übertragbar. Wahrscheinlich gibt es eben mehrere Faktoren, die auf die Assoziationsfähigkeit eines Stoffes von Einfluss sind. Vielleicht ist das ganze Problem von ähnlicher Kompliziertheit wie die vielfach untersuchten Beziehungen zwischen Konstitution und physiologischer Wirkung, bei denen man auch nur auf begrenzten Gebieten Erfolge erzielt hat.

Einen andern Standpunkt, der uns allerdings weniger einleuchtend erscheint, wollen wir nur kurz skizzieren; er greift wieder mehr auf die Löslichkeitsfrage zurück. Man kann von der Tatsache ausgehen, dass die höheren Sulfosäuren unserer Tabelle die Affinität Null haben, und dass von den Monosulfosäuren die eine ($A \rightarrow A \rightarrow N^s$) sehr schwerlöslich ist, während die andere ($A^s \rightarrow A \rightarrow N$) etwa tausendmal leichter, aber kolloid löslich ist. Man könnte nun sagen: beide Monosulfosäuren sind im Prinzip schwerlöslich, die eine hat aber ein grosses Zerteilungsvermögen und dispergiert sich zu Kolloidteilchen, ohne echt gelöst zu werden. Diese Auffassung würde also die Kolloidlöslichkeit in Parallele zur Schwerlöslichkeit bringen, doch bestehen erhebliche Bedenken gegen eine solche Auffassung.

Die substantiven Farbstoffe der Technik scheinen im Durchschnitt eher den niederen Sulfonierungsstufen anzugehören, doch ergab eine statistische Berechnung der Sulfonierungsgrade von typischen Baumwollfarbstoffen noch kein durchwegs überzeugendes Bild. Die technischen Angaben sind auch nur cum grano salis theoretisch verwertbar, da sie sich nur auf salzhaltige Farbflotten beziehen. Im salzfreien Bade ist aber die Adsorbierbarkeit sehr verschieden; manche technische substantive Baumwollfarbstoffe wie Diaminblau 2 B ziehen ohne Salz fast gar nicht auf.

Anhang: Die Farbreaktion der Biebricher Scharlach-Gruppe mit konz. Schwefelsäure.

Schon R. Nietzki¹⁾ beobachtete, dass sich die Stellung der Sulfogruppe in den verschiedenen Arten des Biebricher Scharlach durch charakteristische Färbungen in konz. Schwefelsäure äussert. Wir konnten an unseren sämtlichen Beispielen die Ergebnisse in der Form bestätigen, wie sie Möhlau und Bucherer²⁾ angeben:

1. Sulfogruppen im Naphtolkern bewirken violette Lösung in konz. Schwefelsäure,
2. Sulfogruppen in der Amino-azobenzol-Komponente bewirken grüne Lösung,
3. Sulfogruppen im Naphtol und Amino-azobenzol bewirken blaue Lösung.

Wahrscheinlich beruhen derartige Färbungen auf Salzbildung bzw. Addition der Schwefelsäure an bestimmte Gruppen. D. Vorländer³⁾ hat in anderem Zusammenhang

¹⁾ B. 13, 800 (1880).

²⁾ Farbenchemisches Praktikum, 3. Aufl., S. 164.

³⁾ D. Vorländer, W. Zeh und H. Enderlein, B. 60, 852 (1927).

darauf hingewiesen, dass Produkte mit der Gruppe —N=N—Ar in konz. Schwefelsäure blaue Lösungen, solche mit der Gruppe =N—NH—Ar hingegen grüne Lösungen bilden. Wenn wir annehmen, dass die Schwefelsäure ihren Einfluss auf den nicht sulfonierten Teil der Molekel erstreckt, könnte man im Fall 2 auf Bildung der Hydrazonform am Naphtol schliessen, derart dass die Schwefelsäure die Bildung dieser stärker basischen Form begünstigt. Bemerkt sei noch, dass der Farbstoff ohne Sulfogruppen ebenfalls eine Grünfärbung gibt, also nach Fall 2 reagiert. Demnach sind die Sulfogruppen wahrscheinlich gar nicht direkt an der Färbung beteiligt, sondern sind — in abstossendem Sinn — nur massgebend für den Ort, an dem die Schwefelsäure angreift.

Der Direktion der *Gesellschaft für chemische Industrie* in Basel sagen wir für die freundliche Überlassung von Ausgangsmaterial unsern besten Dank.

Experimenteller Teil.

A. Präparative Darstellung der Farbstoffe.

Alle Farbstoffe wurden als Natriumsalze isoliert. Im folgenden sind nur einzelne Beispiele näher ausgeführt; die vollständigen Angaben finden sich in der Diss. A. Zimmermann, Basel, 1931.

Farbstoff aus Amino-azobenzol-p-sulfosäure und γ -Säure.

0,1 Mol freie Amino-azobenzol-p-sulfosäure (Formel II) bzw. 33,4 g eines 84-proz. Produkts wurden in 500 cm³ Wasser und 4,2 g Natriumhydroxyd warm gelöst und nach erfolgter Kühlung mit Eis, bei der das Natriumsalz teilweise krystallisierte, mit 7,5 g Natriumnitrit versetzt. Unter gutem Rühren gab man 10-proz. Salzsäure in kleinen Anteilen bis zur kongosauren Reaktion hinzu, wobei sich die Diazoverbindung ausschied. Nach dreistündigem Rühren bei 0° wurde diese abgesaugt und in 250 cm³ Wasser suspendiert.

Die Suspension gab man bei 0° unter gutem Rühren innerhalb 30 Min. portionenweise zur Kupplungslösung, die durch Auflösen von 0,1 Mol γ -Säure (2-Amino-8-naphtol-6-sulfosäure) oder 29,9 g eines 80-proz. Präparates in 350 cm³ Wasser und 15 g wasserfreiem Natriumcarbonat bereitet war. Es schied sich der violettblaue Farbstoff aus. Nach weiterem einständigem Rühren und Stehen über Nacht wurde die gesamte Flüssigkeit in einer Porzellanschale unter Zusatz von 800 cm³ heissem Wasser bei 80° gelöst und mit 1200 cm³ heisser gesättigter Kochsalzlösung ausgesalzen.

Nach Erkalten wurde der Farbstoff abgesaugt, der Filterkuchen in einem Liter heissem dest. Wasser gelöst und nach Zusatz von 600 cm³ kochendem Alkohol rasch durch ein Faltenfilter gegossen. Durch Einstellen in heisses Wasser wurde die Abkühlung verlangsamt. Nach dem Erkalten wurde der gut krystallisierte Farbstoff abgesaugt und ein zweites Mal in gleicher Weise mit weniger Lösungsmittel umkrystallisiert. Er wurde auf dem Wasserbad getrocknet, pulverisiert und bei 110° zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Titration mit Titantrichlorid ergab einen Reingehalt von 94,8%.

Das dunkelblaue Pulver löst sich in Wasser mit roter Farbe; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rein blau, nach Eingiessen in Wasser gelb.

Analoge Farbstoffe.

Der Farbstoff aus Amino-azobenzol-p-sulfosäure und S-Säure (1-Amino-8-naphtol-4-sulfosäure) wurde analog mit je 0,1 Mol der Ausgangsmaterialien dargestellt. Zur ersten Umkrystallisation wurden 2 l Wasser und 1,8 l Alkohol gebraucht, zur zweiten 300 cm³ Wasser und 500 cm³ Alkohol. Beim Erkalten entstand ein gut filtrierbarer Krystallbrei, der nach dem Trocknen auf Grund der Titration mit Titantrichlorid einen Reingehalt von 94,8% zeigte. Dunkles, metallisch glänzendes Pulver, das in Wasser mit rotvioletter Farbe löslich ist. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grünstichig blau, beim Eingiessen in Wasser blautichig rot.

Der analoge Farbstoff mit J-Säure (2-Amino-5-naphtol-7-sulfosäure) konnte nicht in gleicher Weise umkrystallisiert werden. Der Filterkuchen wurde daher in warmem Wasser gelöst und mit Ammoniumcarbonat ausgesalzen, worauf diese Reinigung nochmals wiederholt wurde. Durch Erhitzen auf 110° wurde das Ammoniumcarbonat vollständig vertrieben. Der Reingehalt betrug 92,8%. Dunkles Pulver, in Wasser rotviolett löslich. Die Lösung in Schwefelsäure ist grünstichig blau, nach Eingiessen in Wasser violett.

Der Farbstoff mit M-Säure (1-Amino-5-naphtol-7-sulfosäure) konnte aus Wasser-Alkohol umkrystallisiert werden; er war 92,3 proz. Dunkles Pulver, in Wasser violett löslich, in konz. Schwefelsäure rein blau, nach Eingiessen in Wasser gelb.

Der analoge Farbstoff mit B-Säure (6-Amino-2-naphtol-4-sulfosäure) ist bereits beschrieben¹⁾.

Farbstoff aus Benzidin und 2 Mol S-Säure (1-Amino-8-naphtol-4-sulfosäure).

0,05 Mol Benzidin wurden tetrazotiert²⁾ und bei 0° innerhalb 20 Min. unter gutem Rühren in eine Lösung von 0,1 Mol S-Säure in 350 cm³ Wasser und 30 g calc. Natriumcarbonat eingetragen. Der entstehende violette Farbstoff blieb grösstenteils in Lösung. Er wurde noch drei Stunden weiter gerührt, über Nacht stehen gelassen und bei 80° mit dem gleichen Volum gesättigter Kochsalzlösung ausgesalzen. Nach dem Erkalten war der Farbstoff vollständig ausgefallen und gut filtrierbar. Da er aus wässrigem Alkohol nicht krystallisierte, wurde er mit Ammoniumcarbonat ausgesalzen und diese Reinigung wiederholt. Nach dem Trocknen bei 110° zeigte er einen Reingehalt von 97,7%.

Dunkles Pulver, in Wasser blau löslich; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rein blau, nach Eingiessen in Wasser blautichig violett.

Analoge Farbstoffe.

Der Farbstoff mit γ -Säure (Diaminschwarz RO) fiel bei der Kupplung aus und konnte direkt abgesaugt werden. Nach zweimaligem Umfällen mit Ammoniumcarbonat und Trocknen zeigte er den Reingehalt von 93,7%.

Der Farbstoff mit M-Säure schied sich bei der Kupplung fast vollständig ab. Er liess sich aus Wasser-Alkohol umkrystallisieren und war 86,7-proz. Messingglänzendes dunkles Pulver, in Wasser violett löslich; in Schwefelsäure rein blau, nach Eingiessen in Wasser rotstichig violett.

Der Farbstoff mit J-Säure (Oxaminviolett) schied sich ebenfalls direkt ohne Salzzusatz ab; er wurde 85,5-proz. erhalten.

Der Farbstoff mit B-Säure ist schon beschrieben³⁾.

Farbstoff aus Dehydro-thio-toluidin-sulfosäure und S-Säure.

16,85 g (0,05 Mol) umkrystallisiertes Ammoniumsalz der DTS wurden unter Zusatz von 2,5 g Natriumhydroxyd in 200 cm³ Wasser gelöst und unter Rückfluss bis zum Verschwinden des Ammoniaks gekocht. Nach Erkalten wurde mit verdünnter Salzsäure neutralisiert, auf 0° gekühlt und mit 50 cm³ 10-proz. Salzsäure angesäuert, wobei die freie DTS ausfiel. Sie wurde mit 4 g Natriumnitrit in 30 cm³ Wasser innerhalb von zwei Stunden zwischen 0 und 12° diazotiert, die Diazoverbindung abgesaugt und in 200 cm³ Eiswasser suspendiert. Die eiskalte Suspension wurde in 30 Min. in eine Kupplungslösung aus 18,7 g 64-proz. S-Säure (0,05 Mol), 30 g calc. Soda und 300 cm³ Wasser eingetragen. Es fiel ein violetter Farbstoff aus, der noch eine Stunde gerührt und über Nacht stehen gelassen wurde.

¹⁾ Helv. 13, 761 (1930).

²⁾ H. E. Fierz, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 3. Aufl., S. 119.

³⁾ Helv. 13, 762 (1930).

Da der Farbstoff schwer filtrierbar war, wurde er auf 80° erwärmt und mit dem gleichen Volum heisser Kochsalzlösung versetzt, worauf er sich beim Erkalten in gut filtrierbarer Form ausschied. Er wurde nach dem Absaugen in warmem Wasser gelöst, filtriert, mit Ammoniumcarbonat ausgesalzen und diese Reinigung wiederholt.

Dunkles, metallisch glänzendes Pulver, in Wasser bordeaux-rot löslich, in Schwefelsäure braunrot, nach Eingiessen in Wasser braun.

Analoge Farbstoffe.

Der Farbstoff aus DTS und γ -Säure war direkt abfiltrierbar; er wurde in 400 cm³ heissem Wasser gelöst, mit 400 cm³ kochendem Alkohol versetzt und durch ein Faltenfilter gegossen; bei langsamem Erkalten krystallisierte der Farbstoff aus. Nach Wiederholung des Umkrystallisierens und Trocknen bei 110° war er 81-proz.

Dunkel rotbraunes Pulver, in Wasser braunrot löslich; die Lösung in Schwefelsäure ist bordeaux, nach Eingiessen in Wasser orangerot.

Der Farbstoff aus DTS und J-Säure verhielt sich genau wie der vorige; er zeigte einen Reingehalt von 93,7%. Dunkel rotbraunes Pulver, wässrige Lösung orange, Lösung in Schwefelsäure bordeaux, nach Eingiessen in Wasser orange.

Der Farbstoff aus DTS und M-Säure liess sich ebenfalls nach der gleichen Methode reinigen; er war 96,8-proz. Dunkles Pulver, wässrige Lösung braunstichig rot; die Lösung in Schwefelsäure ist bordeaux, nach Eingiessen in Wasser orange.

Der Farbstoff aus DTS und B-Säure ist schon veröffentlicht¹⁾.

Disazofarbstoff α -Naphthylamin \rightarrow J-Säure \rightarrow J-Säure.

14,3 g (0,1 Mol) α -Naphthylamin wurden nach H. E. Fierz²⁾ diazotiert und innerhalb 20 Min. bei 0° in eine Kupplungslösung eingetragen, die aus 26 g J-Säure, 20 g calc. Soda und 300 cm³ Wasser bereitet war. Hierbei schied sich der rote Mono-azofarbstoff Naphthylamin \rightarrow J-Säure aus. Er wurde noch drei Stunden bei 0° bis 20° gerührt und dann auf 60° erwärmt, wobei er wieder in Lösung ging. Nach Zusatz von 500 cm³ heisser Kochsalzlösung krystallisierte der Farbstoff beim Erkalten schön aus und liess sich gut absaugen. Er wurde in einem Liter kochendem Wasser gelöst und mit 500 cm³ Kochsalzlösung ausgesalzen; die Ausbeute an trockenem Präparat betrug 25 g. Der Mono-azofarbstoff färbt Baumwolle in einem stumpfen blautichigen Rot, wird aber durch heisses Wasser stark abgezogen.

Zur Verwandlung in den Disazo-farbstoff wurden 20,75 g dieses Farbstoffs (0,05 Mol) in 400 cm³ kochendem Wasser gelöst und nach dem Abkühlen mit 55 cm³ 10-proz. Salzsäure versetzt, wobei die braunviolette Farbsäure ausfiel. Sie wurde mit 3,5 g Natriumnitrit innerhalb zwei Stunden bei 0° diazotiert und mit einer eiskalten Lösung von 13 g 92-proz. J-Säure (0,05 Mol) in 150 cm³ Wasser und 15 g wasserfreiem Natriumcarbonat gekuppelt. Der violette Disazofarbstoff fiel aus. Nach längerem Rühren wurde auf 60° erwärmt und erkalten gelassen, worauf sich der Farbstoff ohne weiteres absaugen liess. Er wurde zweimal aus Wasser + Alkohol umkrystallisiert und zeigte einen Reingehalt von 93%.

Schwarzes Pulver, in Wasser rotstichig violett löslich; die Lösung in Schwefelsäure ist grünlich blau, nach Eingiessen in Wasser violett. Der Farbstoff ist substantiv und färbt Baumwolle blauviolett.

Disazofarbstoff aus Dehydro-thio-toluidin \rightarrow J-Säure \rightarrow J-Säure.

24 g aus Eisessig umkrystallisiertes Dehydro-thio-toluidin (0,1 Mol) wurden fein pulverisiert und diazotiert³⁾. Die Diazolösung wurde bei 0° innerhalb 5 Minuten in eine

¹⁾ Helv. 13, 761 (1930).

²⁾ Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 3. Aufl., S. 118.

³⁾ Analog den Literaturangaben über die Diazotierung des Dehydro-thio-xylidins, Frdl. 3, 762.

Kupplungslösung aus 26 g 92-proz. J-Säure, 20 g calc. Natriumcarbonat und 300 cm³ Wasser eingegossen, wobei sich der rote Mono-azofarbstoff DT→J-Säure abschied. Er liess sich ohne weiteres absaugen und aus 750 cm³ heissem Wasser und 750 cm³ kochendem Alkohol umkrystallisieren; Ausbeute 38,5 g. Rotbraunes Pulver, dessen rote wässrige Lösung Baumwolle scharlachrot anfärbt.

Zur Verwandlung in den Disazofarbstoff wurden 24,4 g in 400 cm³ 50-proz. Alkohol heiss gelöst, auf 0° abgekühlt und mit 55 cm³ 10-proz. Salzsäure versetzt, wobei die dunkelbraune Farbsäure ausfiel. Sie wurde durch Zugabe von 3,5 g Natriumnitrit in 20 cm³ Wasser in drei Stunden bei 0° diazotiert und in eine Lösung von 13 g 92-proz. J-Säure in 200 cm³ Wasser und 20 g calc. Natriumcarbonat eingetragen. Der rotbraune Disazofarbstoff schied sich aus und konnte direkt abgesaugt werden. Er wurde zweimal aus Wasser + Alkohol umkrystallisiert.

Dunkles Pulver, dessen rotbraune Lösung Baumwolle substantiv in einem rötlichen Braun anfärbt. Die Lösung in Schwefelsäure ist blautichig violett, nach Eingiessen in Wasser bordeauxrot.

Farbstoffe der Biebricher Scharlach-Reihe.

Farbstoffe aus Amino-azobenzol. 11,65 g Amino-azobenzol-chlorhydrat (0,05 Mol) wurden fein pulverisiert, mit 4 g Natriumnitrit in 30 cm³ Wasser zu einem feinen Schlamm verrieben und in einen Stutzen gespült. Nach Abkühlen auf 0° wurden hierzu 7,5 cm³ konz. Salzsäure langsam unter Rühren zugetropft. Innerhalb drei Stunden wurde dabei die Temperatur bis auf 25° gesteigert. Nach beendiger Diazotierung wurde in eine Kupplungslösung aus 18 g 68,3-proz. *Schäffer*-Säure (0,05 Mol) und 16 g calc. Soda in 100 cm³ Wasser eingetragen, wobei sich der schwerlösliche Farbstoff ausschied. Er wurde abgesaugt und direkt aus 1200 cm³ 50-proz. Alkohol umkrystallisiert. Nach nochmaligem Umkrystallisieren wurden die schönen Krystalle bei 110° getrocknet; sie waren 86,4-proz.

Der analoge Farbstoff mit R-Säure wurde in 500 cm³ warmem Wasser gelöst, mit 500 cm³ kochendem Alkohol versetzt, filtriert und krystallisieren gelassen. Die Krystallisation wurde wiederholt; das Produkt war dann 97-proz.

Der Farbstoff mit 2-Naphtol-3,6,8-trisulfosäure wurde ebenfalls aus Wasser + Alkohol umkrystallisiert und war 97-proz.

Farbstoffe aus Amino-azobenzol-p-sulfosäure. Die Diazoverbindung aus 0,1 Mol Substanz wurde mit einer Lösung von 16 g β -Naphtol in 100 cm³ Alkohol, 400 cm³ Wasser und 20 g calc. Natriumsulfat gekuppelt. Der Farbstoff wurde zweimal aus Wasser + Alkohol umkrystallisiert und war 91,5-proz.

Die andern Farbstoffe wurden analog, aber unter Weglassung des Alkohols bei der Kupplung dargestellt. Das Kupplungsprodukt mit *Schäffer*-Säure war nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser + Alkohol 92-proz., dasjenige mit R-Säure 94-proz. Das Produkt mit Naphtol-trisulfosäure ergab bei der Titration mit Titan-trichlorid anormale Zahlen; der Verlauf der Reduktion muss daher für diesen Fall noch näher untersucht werden.

Farbstoffe mit Amino-azobenzol-disulfosäure. 0,1 Mol wurden in 250 cm³ warmem Wasser unter Zusatz von 6 g calc. Soda gelöst und nach Kühlen auf 0° mit 30 cm³ konz. Salzsäure versetzt, wodurch die Säure in fein verteilter Form ausgefällt wurde. Sie wurde in 20 Min. mit 7 g Natriumnitrit diazotiert und weitere zwei Stunden gerührt. Dann wurde die Suspension der Diazoverbindung in eine Lösung von 16 g β -Naphtol in 100 cm³ Alkohol, 150 cm³ Wasser und 25 g calc. Soda eingetragen. Der Farbstoff wurde ohne Salzzusatz abgesaugt. Da er leicht löslich ist, wurde er zweimal aus warmem Wasser mit Ammoniumcarbonat ausgesalzen und bei 110° getrocknet. Er war 93-proz.

Bei den Farbstoffen mit andern Komponenten wurde der Alkohol bei der Kupplung weggelassen. Der Farbstoff mit *Schäffer*-Säure musste mit 60 g Kochsalz ausgesalzen werden, liess sich dann aber gut aus Wasser + Alkohol umkrystallisieren; er war 90-proz. Der Farbstoff mit R-Säure wurde direkt abfiltriert und zweimal aus Wasser + Alkohol

umkrystallisiert; er war 96-proz. Der Farbstoff mit Naphtoltrisulfosäure konnte ebenfalls direkt abgesaugt und aus wenig Wasser + Alkohol umkrystallisiert werden; er war 93-prozentig.

B. Untersuchungsmethoden.

1. Färberische, titrimetrische und kolorimetrische Versuche.

Zur Gehaltsbestimmung der Farbstoffe wurden 0,75 g trockenes Pulver in heissem dest. Wasser gelöst und nach Erkalten im Messkolben auf 500 cm³ aufgefüllt. Hiervon wurden 20 oder 50 cm³ in einer *Volhard*-Vorlage mit 5 cm³ reiner konz. Salzsäure versetzt und kochend im Kohlendioxydstrom mit einer Titantrichloridlösung bis zur Entfärbung titriert. Die Titanlösung war gegen 0,1-n. Ferri-ammonium-sulfat (*Merck*) eingestellt, wobei wir die Heisstitution ohne Indikator bevorzugten¹⁾. Da die meisten Farbstoffe nach völliger Entfärbung etwas übertitriert waren, wurde der Überschuss an Titantrichlorid mit einer ebenfalls gegen Titanlösung eingestellten Methylenblaulösung bestimmt.

Für die Färbeversuche wurden grössere Portionen Farbstofflösung angesetzt, die 0,15 g 100-proz. Farbstoff in 100 cm³ enthielten. War der Farbstoff nach seiner Gehaltsbestimmung weniger als 100-proz., so wurde eine entsprechend grössere Menge abgewogen. Von der Lösung wurden je 100 cm³ in sieben Färbebecher aus Porzellan abpipettiert und die Becher im elektrisch geheizten Glycerinbad zum Kochen erwärmt. Zur Verhütung des Eindampfens war eine Serie von Rundkolben aufgesetzt, die von kaltem Wasser durchströmt wurden.

Von den sieben Parallelversuchen wurden drei als Blindversuche ohne weiteren Zusatz belassen. In zwei Becher wurde je 5,00 g Baumwollgarn in Strangform trocken eingeführt und zwecks guter Benetzung in jeder der ersten fünf Minuten 10 Sekunden mit dem Glasstab umgerührt. Der Strang wurde dann mit einem kleinen Glasstab beschwert, damit er völlig untertauchte. In weiteren zwei Versuchen wurde kurz vor dem Einbringen der Baumwolle 1 g wasserfreies Natriumsulfat zugesetzt. Selbstverständlich wurde das Rühren, bei dem eine geringe Verdunstung eintreten konnte, auch bei den Blindversuchen in gleicher Weise ausgeführt.

Nach einstündigem Kochen wurden 50 cm³ aus allen sieben Bechern mit der Pipette entnommen und in der obengenannten Weise mit Titantrichlorid titriert. Der Verbrauch wurde auf den Mittelwert der drei Blindversuche (= 100%) bezogen, die untereinander gut übereinstimmten. So fand man, wieviel Prozent des

¹⁾ Vgl. *P. Ruggli*, Praktikum der Färberei und Farbstoffanalyse. München 1925, S. 188. — *A. Fischli*, Diss. Basel 1925.

Farbstoffs noch in Lösung war; die Differenz von 100 gab den Aufzieh-
wert in Prozenten.

Die Stränge wurden nach Beendigung des Versuchs möglichst
gut ausgerungen, zur Entfernung mechanisch anhaftender Farbstoff-
lösung in 50 cm³ kaltem dest. Wasser eine Minute gespült, wieder aus-
gerungen und für die Abziehprobe in 100 cm³ kochend heisses dest.
Wasser eingelegt. Der Becher wurde mit einem Uhrglas bedeckt.
In dem erkaltenden Wasser blieben die Stränge 24 Stunden liegen,
dann wurde der abgezogene Anteil bestimmt. Wegen der geringen
in Lösung befindlichen Farbstoffmenge konnte hier die Titration
nicht gut angewendet werden; die Abziehflotte wurde daher kolori-
metrisch mit einer entsprechend verdünnten Stammlösung verglichen,
die aus den Blindversuchen hergestellt war. Als Kolorimeter wurde ein
Präzisionsinstrument von *Bausch und Lomb* verwendet, das auf dem
Prinzip von *Dubosq* beruht.

Es wurden auch Färbeversuche auf Wolle, diesmal mit äqui-
valenten Mengen Farbstoff, ausgeführt. Die Ergebnisse sind in
der Diss. von *A. Zimmermann* (Basel 1931) wiedergegeben.

2. Bestimmung der Viskosität.

Je 1 g 100-proz. Farbstoff (bei niederem Gehalt entsprechend
umgerechnet) wurden in 100 cm³ kaltem dest. Wasser umgeschwenkt
und auf dem Wasserbad auf 90° erwärmt (eine Viertelstunde), heiss
filtriert, eine Stunde erkalten gelassen und dann in den Thermo-
staten gestellt, der aus einer grossen Glaswanne mit Wasser von
bestimmter Temperatur bestand. In diesem Behälter war neben
einem Thermometer das Viskosi-stalagmometer nach *Fr. V. v. Hahn*
genau senkrecht befestigt. Die genaueren Angaben über die Mes-
sungen befinden sich in der Diss. *A. Zimmermann* (Basel 1931).
Nach wiederholter Eichung mit Wasser wurden die Farbstofflösungen
24 Stunden nach erfolgter Auflösung mindestens zehn Mal hinter-
einander gemessen. Weitere Messungen wurden nach 48 Stunden
und nach 12 Tagen wiederholt; sie zeigten unter sich gute Über-
einstimmung.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

Über Beziehungen zwischen Molekulargrösse und Eigenschaften von Azofarbstoffen

(6. Mitteilung¹⁾ über Azofarbstoffe und ihre Zwischenprodukte)

von Paul Ruggli und Arthur Zimmermann.

(10. XII. 30.)

I. Problemstellung.

Von jeher hat man die Molekulargrösse eines Farbstoffs neben andern Faktoren als massgebend für seine Eigenschaften angesehen und ihr einen besonderen Einfluss namentlich auf den Dispersitätsgrad und damit auf die färberischen Eigenschaften, z. B. die Adsorption an Baumwolle zugeschrieben. Dieser Anschauung liegt in der Hauptsache die Erfahrung zu Grunde, dass substantive, also in der Regel kolloide Azofarbstoffe in ihrer überwiegenden Mehrzahl zu den Disazo- und Poly-azofarbstoffen gehören, während einfache Mono-azofarbstoffe meist hochdispers und daher mit wenigen Ausnahmen nur zur Färbung animalischer Fasern geeignet sind. Auch die Kupplung von Diazoverbindungen mit „verdoppelten“ Kupplungskomponenten wie dem Harnstoff aus einer Amino-naphtol-sulfosäure und Phosgen ist günstig für die Substantivität.

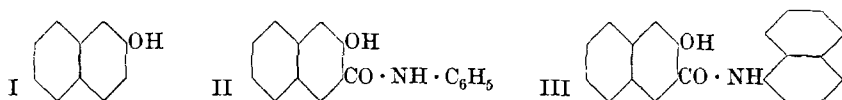
Nun ist es aber sehr schwer, an dem bisherigen Material den Einfluss einer Molekularvergrösserung in reiner Form zu studieren, da mit einer solchen Vergrösserung bzw. der Einführung neuer Gruppen sehr oft eine wesentliche Veränderung der Konstitution, der Löslichkeit und der sterischen Eigenschaften verbunden ist. Wenn wir z. B. substantive Farbstoffe herstellen mit dem Harnstoff der J-Säure (Benzo-echtscharlach) oder der Aminobenzoyl-verbindung der J-Säure (Rosanthren), so kann man auch die neu gebildete Säureamidgruppe -NH-CO-NH- oder -NH-CO- , also einen konstitutiv-chemischen Einfluss für die Substantivität verantwortlich machen. Wenn man weiter die Tatsache ins Auge fasst, dass β -Naphtol (I) aus seiner alkalischen Lösung nicht nennenswert an gewöhnliche²⁾ Baumwolle adsorbiert wird, während β -Oxy-naphtoesäure-anilid (Naphtol AS, Formel II) und noch mehr das entsprechende Naphtylamid (III) adsorbiert³⁾ werden,

¹⁾ 5. Mitteilung voranstehend.

²⁾ Wohl aber etwas an mercerisierte Baumwolle.

³⁾ Vgl. z. B. *Haller-Glafey*, Chemische Technologie der Baumwolle (Berlin 1928). S. 155; *W. Christ*, *Melliand's Textilberichte* 11, 447 (1930); *Rath*, *Melliand's Textilberichte* 4, 425 (1923).

so braucht dies nicht notwendigerweise auf einer Vergrößerung der Molekel zu beruhen.



Eine solche Vergrößerung ist zwar vorhanden, aber sie erfolgt im indifferenten Teil der Molekel, also auf Kosten der löslich machenden Hydroxylgruppe, so dass sie mit einer Verminderung der Löslichkeit Hand in Hand geht, die ihrerseits auch als Ursache der Adsorption betrachtet werden kann. In diesen Fällen findet also eine Vermischung mit der Löslichkeitsfrage statt. Bei den Benzidinfarbstoffen endlich kann die Streckung der Molekel, also ein sterisches Moment, herangezogen werden. Eine solche Auffassung würde z. B. die technische Beobachtung¹⁾ erklären, dass substituierte Benzidine je nach der Stellung der Substituenten substantive oder nicht substantive Farbstoffe geben.

Als Gegenargument gegen den Einfluss der Molekulargröße kann man — abgesehen von der genannten Verschiedenheit der Benzidinderivate — die Beobachtung von *G. R. Levi*²⁾ betrachten, dass Dehydro-thio-toluidin (mit einem Benzo-thiazolkern), Primulin (mit zwei Benzo-thiazolkernen) und „Primulin Kalle“ (mit drei Benzo-thiazolkernen) bei der Kupplung mit H-Säure Farbstoffe ergeben, die trotz stufenweiser bedeutender Erhöhung der Molekulargröße ein gleiches Verhalten gegen Baumwolle zeigen. Auch sonst liesse sich aus der Literatur Material in diesem Sinne anführen.

Im ganzen betrachten wir aber diese kritischen Bemerkungen noch nicht als eine Wiederlegung; wir glauben nur, dass der Einfluss der Molekulargröße bei wasserlöslichen Farbstoffen noch keineswegs klar definiert ist, sondern vielmehr das Studium weiterer Fälle notwendig macht.

Nachgewiesen ist der Einfluss der Molekulargröße auf den Dispersitätsgrad nur bei wirklich sehr grossen Molekeln, z. B. den synthetischen Makromolekeln von *H. Staudinger*, doch handelt es sich hier um ganz andere Dimensionen und meist um „rein organische“ Substanzen, die in organischen Lösungsmitteln löslich oder quellbar sind.

II. Die Präparate; Hintereinanderkupplung von J-Säure-Molekeln.

Uns interessierte speziell das Gebiet der wasserlöslichen Farbstoffe, und es war unser Bestreben, Produkte darzustellen, bei denen 1) eine erhebliche stufenweise Vergrößerung der

¹⁾ Vgl. die Zusammenstellung in der Diss. *S. Pestalozzi*, Basel 1925.

²⁾ *Giorn. Chim. ind. ed appl.*, Februar 1922.

Molekel ausführbar ist, und bei denen 2) mit jeder Vergrößerung eine gleichwertige löslich machende Gruppe, und zwar die Sulfogruppe mit eingeführt wird.

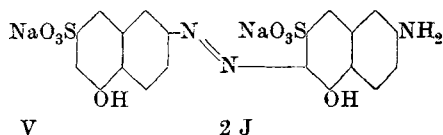
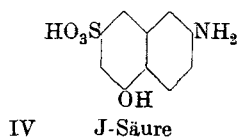
Die wichtigsten gebräuchlichen Vergrößerungsmethoden, die allerdings den soeben geforderten Bedingungen nicht immer entsprechen sind z. B. folgende:

1. Geht man von einem Amin aus, so kann man die Nitrobenzoylgruppe einführen und Nitro zu Amino reduzieren. Die neue Aminogruppe wird wiederum nitrobenzoyliert, das Produkt reduziert und so fort. Diese Methode hat im Prinzip keine Grenze, wird aber meist nur begrenzt angewendet, da sie bald zu unlöslichen Körpern führen müsste.

2. Im „Bayer 205“ ist diese Methode mit einer zweiten Vergrößerungsmethode kombiniert, mit der Phosgenierung d. h. Bildung eines Harnstoffs aus zwei Molekeln Amin. Letztere Methode findet oft Anwendung zur Darstellung substantiver Farbstoffe (Benzoechtscharlach, Diazolichtgelb und viele andere Beispiele), gestattet aber nur eine Verdoppelung, da die Anwendung auf Di- und Poly-amine wahrscheinlich sofort zu unübersichtlichen Hochpolymeren führen würde.

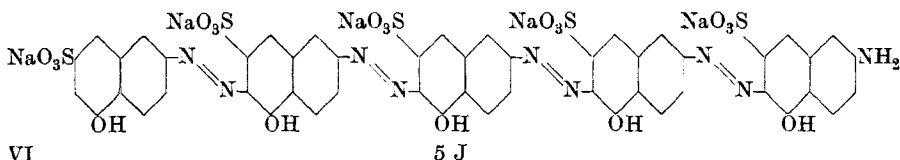
3. Eine Verdreifachung bietet der Umsatz von Aminen mit Cyanurchlorid, dessen Verwendung aus den Patenten der *Gesellschaft für Chemische Industrie* in Basel hervorgeht; diese Methode hat sich in der Farbstoffchemie in vielen Fällen als günstig bewährt.

Alle diese Methoden führen aber keine Sulfogruppe ein und erzeugen zudem Säureamid-gruppen, auf die wir wegen ihrer vielleicht spezifischen Wirkung¹⁾ verzichten möchten. Es bleibt daher als präparativer Weg für unsere Zwecke nur die Hintereinanderkupplung von Amino-naphtol-sulfosäuren übrig. Unter diesen haben wir die J-Säure (2-Amino-5-naphtol-7-sulfosäure, Formel IV) gewählt; in den entstehenden Azofarbstoffen soll die Sulfogruppe den Farbstoff löslich erhalten, die Hydroxylgruppe den Kupplungsort in alkalischer Lösung bestimmen und die Amino-gruppe zur weiteren Diazotierung dienen.



Durch Diazotierung der J-Säure und Einwirkung auf eine alkalische J-Säurelösung erhielten wir den Mono-azofarbstoff V, welchen wir kurz als J → J oder 2 J bezeichnen wollen. Durch erneute Diazotierung dieses Farbstoffs und Einwirkung auf alkalische J-Säure erhielten wir den Dis-azofarbstoff J → J → J oder 3 J, durch Wiederholung der Operation den Tris-azofarbstoff 4 J und endlich durch nochmalige Wiederholung den Tetrakis-azofarbstoff 5 J der Formel VI.

¹⁾ Kurt H. Meyer, *Melliand's Textilberichte* 9, 573 (1928).



Kompliziertere Azofarbstoffe bieten bei ihrer Darstellung bisweilen Schwierigkeiten (Zersetzlichkeit der Diazoverbindung, langsame Kupplung), so dass wir den präparativen Weg möglichst kritisch verfolgten. Wir verweisen darüber auf den experimentellen Teil, wollen aber hier schon einige Punkte anführen:

1. Die Aminogruppe der J-Säure steht auch in Poly-azofarbstoffen völlig isoliert in einem nicht weiter substituierten Kern und ist leicht diazotierbar. So sind Farbstoffe bis 3 J und (aus γ -Säure) bis zu 3 γ schon von G. R. Levi¹⁾, anscheinend ohne Schwierigkeit, dargestellt worden.

2. Bei der Diazotierung z. B. des Farbstoffs 3 J stellten wir fest, dass die berechnete Menge Nitrit innerhalb 10 Minuten verbraucht wurde; ein nachträglich zugesetzter kleiner Überschuss war leicht nachzuweisen. Die üblichen Prüfungsreaktionen auf Kaliumjodid-Stärkepapier und Kongopapier wurden in den dunkelvioletten Lösungen so ausgeführt, dass eine Probe ausgesalzen und das helle Filtrat untersucht wurde.

3. Eine Stickstoffentwicklung haben wir beim Diazotieren niemals beobachtet. Die Diazokörper fallen, wie das bei Amino-sulfosäuren gewöhnlich der Fall ist, in saurer Lösung als Niederschläge aus. Sie unterscheiden sich durch ihre Farbe: Diazo-J ist gelb, Diazo-2 J braun, Diazo-3 J violettbraun und Diazo-4 J braunviolett. Die Diazoverbindungen sind relativ beständig; Diazo-J-Säure fängt erst bei 40° an langsam Stickstoff zu entwickeln.

4. In der Regel wurde jedes Teilprodukt für sich isoliert und umkrystallisiert, dann erst erneut diazotiert und gekuppelt. Selbstverständlich wurden alle Vorsichtsmassregeln (Kühlung, Prüfung der Reaktion) sorgfältig beobachtet und trotz rascher Umsetzung genügend lange gewartet. Die Kupplung erfolgte in sodaalkalischer Lösung.

5. Im Farbstoff 5 J führten wir eine chemische Molekulargewichtsbestimmung durch Titration der endständigen Aminogruppe mit Nitrit aus. Sie ergab eine Aminogruppe auf 5 J-Säure-Komplexe.

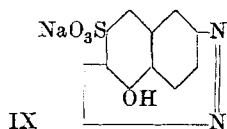
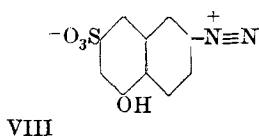
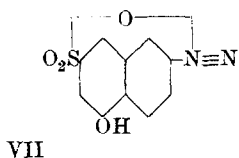
Als wir die Präparate zum ersten Mal darstellten, hielten wir es für zweckmässig, den Farbstoff 5 J nicht aus 4 J + J, sondern aus 3 J + 2 J sowie 2 J + 3 J zu gewinnen. Der Farbstoff 4 J wurde aus 2 J + 2 J dargestellt. Bei der Wiederholung sind wir von dieser Methode abgekommen.

Wir hatten die ganze Untersuchung schon abgeschlossen, als uns eine erneute Kritik unserer Präparate zur Berücksichtigung einer möglichen Fehlerquelle führte, die in folgender Tatsache liegt:

Wenn man diazotierte J-Säure, die man als inneres Diazoniumsulfonat VII oder richtiger als dipolares Gebilde VIII formulieren kann, alkalisch macht, ohne eine Kupplungskomponente zuzusetzen, so entsteht ein blauer Farbstoff. Schon M. Battegay und A. Wolff²⁾ haben auf diesen Vorgang hingewiesen und als einfachsten Ausdruck die Formel IX angeführt.

¹⁾ Giorn. Chim. ind. ed appl. 1921, Oktoberheft; eine Wiedergabe findet sich auch in Revue des mat. col. 1922, 75.

²⁾ Bl. [4] 33, 1481 (1923).



Wir wollen diesen Vorgang, im Gegensatz zu der von uns verfolgten Hintereinanderkupplung vorläufig als Selbstkupplung bezeichnen und auf Formel, Molekulargrösse und Eigenschaften dieses Farbstoffs weiter unten zurückkommen.

Bei der Kritik unserer Präparate erschien es nun nicht ausgeschlossen, dass beim Eintragen von Diazo-J-Säure in sodaalkalische J-Säure neben der normalen Kupplung zu 2 J eine Einwirkung der Soda auf die Diazoverbindung an sich eintritt, die zur teilweisen Selbstkupplung führen könnte. Eine ähnliche Konkurrenzreaktion könnte bei den komplizierteren Kupplungen unserer Reihe eintreten. Diese Nebenreaktion mag relativ geringfügig sein; dass sie aber nicht ganz belanglos war, zeigt die Tatsache, dass wir den Farbstoff 2 J nach einer nunmehr verbesserten Methode röter erhielten als bisher.

Diese Verbesserung beruhte auf dem Gedanken, dass die erwünschte normale Kupplung sehr begünstigt wird, wenn wir einen grossen Überschuss der Kupplungskomponente in ziemlich konzentrierter Form verwenden¹⁾. Wir trugen also nunmehr die Diazo-J-Säure langsam in eine sodaalkalische Lösung von zwei Mol (statt einem Mol) J-Säure ein und erhielten ein Präparat, das wir nun für einwandfrei halten. Daraus ergab sich für die weiteren Farbstoffe die Konsequenz, als Kupplungskomponente nur J-Säure (und nicht mehr Teilfarbstoffe) zu verwenden. Bei den folgenden Farbstoffen nahmen wir noch grössere Überschüsse. So wurde beispielsweise der Farbstoff 5 J nunmehr aus diazotiertem 4 J durch Eintragen in einen vierfachen Überschuss von sodaalkalischer J-Säure dargestellt.

Die Farbe der Pulver ist, wie gewöhnlich, nicht charakteristisch: 2 J dunkelbraun, 3 J, 4 J und 5 J grünlich-schwarz mit etwas Messingglanz. Eine sehr charakteristische Unterscheidung gibt aber, wie unten beschrieben, die Lösung in Schwefelsäure beim Eingiessen in Wasser, wodurch bestätigt wird, dass hier verschiedene Individuen und nicht etwa Mischungen von Teilfarbstoffen vorliegen.

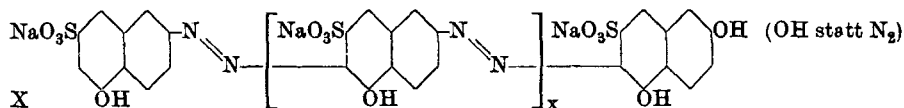
Die neue Darstellungsmethode hatte zugleich den Vorteil, dass sich der Überschuss an Kupplungs-J-Säure wegen der Leichtlöslichkeit ihrer Salze beim Umkrystallisieren leicht entfernen liess. Ein J-Säure-Gehalt wäre auch durch das Auftreten heller Kryställchen sofort erkannt worden.

¹⁾ Ganz abgesehen davon, dass die normale Kupplung wohl auch aus andern Gründen bevorzugt ist.

III. Die „Selbstkupplung“ der J-Säure.

Im Anschluss an die bisherigen Präparate interessierten uns auch die Eigenschaften des oben erwähnten Farbstoffes, der durch „Selbstkupplung“ entsteht, wenn man Diazo-J-Säure ohne Zusatz einer Kupplungskomponente alkalisch macht, z. B. in Sodalösung einträgt. *M. Battegay* und *A. Wolff* haben neben der einfachsten monomolekularen Formel IX noch eine dimolekulare Formel in Betracht gezogen.

Wir glauben aber, auf so einfache Formeln verzichten zu müssen, weil die Kupplung mit Hilfe normaler (nicht ionogener) Hauptvalenzen zu formulieren ist und daher auf die Gesetze der Ringbildung Rücksicht nehmen muss¹⁾. Wir sind also der Meinung, dass in diesem Fall die Kupplung so fortschreitet, dass die Diazogruppe einer J-Säure-Molekel in die o-Stellung zur Hydroxylgruppe einer zweiten Molekel eingreift; deren Diazogruppe koppelt in eine dritte Molekel, deren Diazogruppe in eine vierte usw., was sich kurz durch folgende Formel X wiedergeben lässt, bei der x eine mehr oder weniger grosse Zahl sein dürfte.



Im Sinne dieser Formel wäre also die „Selbstkupplung“ doch als eine Hintereinanderkupplung, aber mit einer unbekannten Zahl von Gliedern, aufzufassen.

Wir haben hier wahrscheinlich ein Beispiel eines „hochpolymeren“ Farbstoffs²⁾ vor uns. Bei Hochpolymeren pflegt man zu fragen: Wie gross ist x? Liegt eine lange Kette oder ein grosser Ring vor? Wie sind im Falle einer Kette deren Enden beschaffen? Über die Grösse von x können wir noch nichts aussagen. Die Frage, ob Kette oder Ring vorliegt, wird sich vielleicht durch das Suchen nach „Endgruppen“ entscheiden lassen. Falls eine Kette vorliegt, besteht der Anfang, entsprechend Formel X, jedenfalls aus einer unbesetzten o-Stellung zum Hydroxyl. Das Ende der Kette dürfte dann mit Rücksicht auf die Aufarbeitung (Kochen der Lösung) einen Ersatz der Diazogruppe durch Hydroxyl aufweisen. Ob ein solches endständiges Hydroxyl gegenüber den vielen andern Hydroxylen gesondert nachweisbar wäre, ist noch zu prüfen.

¹⁾ Nur bei „inneren Salzen“ wie Sulfanilsäure oder Naphtionsäure oder der Diazo-J-Säure selbst erscheinen „abnorme“ Ringformeln formal zulässig; in Wirklichkeit liegen bei solchen Substanzen wohl dipolare Gebilde nach Formel VIII vor; vgl. hierzu *P. Pfeiffer*, B. 55, 1762 (1922).

²⁾ Interessante hochpolymere Farbstoffe sind auch von *E. Geiger* durch Umsetzung von Kautschuk-dibromid mit Phenolen und Kupplung mit Diazoverbindungen hergestellt worden. Vgl. *Helv.* 10, 539 (1927).

Vorläufig können wir nur sagen, dass die Eigenschaften des Farbstoffs auf eine ziemliche Grösse der Molekel hinweisen. Der Farbstoff stellt dann gewissermassen das Endglied unserer Reihe dar, deren Anfangsglieder wir mit 2 J bis 5 J dargestellt haben. Wir bezeichnen ihn in den Tabellen kurz als x J und besprechen seine Eigenschaften im Anschluss an die der andern Farbstoffe.

IV. Die Untersuchung der hintereinander gekuppelten J-Säure-Farbstoffe und ihre Ergebnisse.

a) Farbnuance.

Bei der vergleichenden Untersuchung der Präparate haben wir vor allem nach einer Eigenschaft gefahndet, die sich mit zunehmender Molekulargrösse in ein und demselben Sinn ändert. Eine solche fanden wir in der Farbnuance, wie sie in Tabelle I für die Baumwollfärbung und die 0,025-proz. wässrige Lösung angegeben ist.

Tabelle I.

Farbstoff	Mol.-Gew.	Baumwollfärbung	wässrige Lösung
2 J	533	rot ¹⁾	braunstichig rot
3 J	805	violett ²⁾	fuchsinfarbig violettrot
4 J	1077	violettblau	violett ⁴⁾
5 J	1349	violettblau	violett ⁴⁾
x J	hoch ?	zieml. rein blau ³⁾	rein blau

Ergebnis: Bei diesen Beispielen wirkt, wie auch sonst, die Molekularvergrösserung *ceteris paribus* farbvertiefend. Hier tritt aber nur beim Übergang vom roten 2 J zum violetten 3 J ein grösserer Sprung in der Nuance auf. Beim Übergang zum violettblauen 4 J ist der Schritt schon kleiner, aber noch sehr deutlich, beim weiteren Übergang zu 5 J fast nicht merklich. Je grösser die Molekel an sich schon ist, desto geringer ist der relative Einfluss einer weiteren J-Säure-Komponente, da die prozentuale Grössenzunahme immer kleiner wird.

Beim Übergang zum „Selbstkuppelungsprodukt“ x J haben wir dann wieder einen deutlicheren Sprung zu einem ziemlich reinen

¹⁾ Entspricht ungefähr einer Färbung mit Diamin-echttrot F. Ein wirkliches Rot entsteht nur nach der beschriebenen verbesserten Methode; andernfalls ist die Färbung violettrot.

²⁾ Ähnlich dem Diamin-violett.

³⁾ Mit schwachem Stich ins Grauviolett; die Lösung ist rein blau.

⁴⁾ Der Unterschied zwischen 4 J und 5 J tritt erst bei weiterem 5- bis 10-fachem Verdünnen hervor (4 J röter violett, 5 J reiner violett).

Blau, was darauf schliessen lässt, dass erheblich mehr als fünf J-Säure-Molekeln in dem Farbstoff enthalten sind. Die Lösung ist kräftig reinblau.

Wenn wir bedenken, dass man bei technischen Beispielen viel schneller zum annähernden Schwarz kommt, so beruht das wahrscheinlich auf dem Wechsel der Komponente, die zu einer Lichtabsorption im ganzen Spektralbereich führt. Die Wiederholung derselben Komponente, wie sie in unseren Beispielen vorliegt, ist also optisch weniger wirksam.

Die Lösungen der Farbstoffe in konz. Schwefelsäure (etwa 0,1 g in 10 cm³) sind als solche nicht besonders charakteristisch. Die Lösung von 2 J ist intensiv violettrot, 3, 4 und 5 J sind intensiv blau (eine Spur grünstichig) und wenig voneinander verschieden. Der Farbstoff x J ist auch hier mit rein blauer Farbe schwer löslich.

Deutlich tritt dagegen der Unterschied beim Eingiessen der schwefelsauren Lösung in Wasser hervor. Hierbei treten folgende sehr charakteristische Färbungen auf:

2 J orange	4 J rotviolett
3 J rot	5 J rein violett
x J rein blau	

Beim Stehen über Nacht flocken entsprechend gefärbte Niederschläge aus.

Auf die Farbunterschiede der Diazoverbindungen wurde oben schon hingewiesen.

b) Diffusion.

Die Diffusion halbprozentiger Lösungen durch 1-proz. Gelatinegallerte bei Zimmertemperatur ist in Tabelle II angegeben, wobei wieder Methylviolett und Kongorot als Vergleichsfarbstoffe mit aufgenommen wurden.

Tabelle II.

Farbstoff	Diffusionsweg in mm nach		
	5 Std.	12 Std.	24 Std.
Methylviolett	10	17	19
Kongorot rein	1,5	3,5	4
2 J	8	9	16
3 J	2	3	5,5
4 J	3	3,5	6
5 J	1,5	2,5	5
x J	0	0	0

Ergebnis: Die Zahlen sind ungenau, da bei grösseren Diffusionswegen der Endpunkt verwischt ist. Sie geben aber wenigstens qualitativ folgende Anhaltspunkte: 2 J diffundiert ziemlich rasch, ist also ziemlich hochdispers bis hochdispers. 3 J, 4 J und 5 J zeigen keine grossen Unterschiede untereinander und diffundieren etwas schneller als Kongorot, sind also voraussichtlich „mässig substantiv“, was durch die Adsorption an Baumwolle weiter unten bestätigt wird.

Das „Selbstkuppelungsprodukt“ x J diffundiert so gut wie gar nicht, was auf hohe Molekulargrösse und ziemlich grobdispersen Charakter schliessen lässt. Der Farbstoff ist auch recht schwerlöslich.

c) Viskosität und Löslichkeit.

Die relative Viskosität 1-proz. Lösungen wurde im Viskositalagmometer von *Fr. V. v. Hahn* gegenüber Wasser bei 24° bestimmt. Die Lösungen wurden durch Erwärmen auf dem Wasserbad bei etwa 90° bereitet. Dabei zeigte sich, dass im Gegensatz zu den andern der Farbstoff 3 J und das Selbstkuppelungsprodukt x J nur teilweise gelöst wurden, ersterer schätzungsweise zur Hälfte und letzterer etwa zu $\frac{1}{4}$. Sie wurden daher gekocht, heiss filtriert, nach Erkalten nochmals filtriert und die klare Lösung nach 24 Stunden zur Bestimmung verwendet. Auch die spezifischen Gewichte, die in der bekannten Formel

$$\eta_{\text{rel}} = \frac{t \cdot s}{t_0 \cdot s_0}$$

aufzutreten, wurden an diesen Lösungen bestimmt. Die relative Viskosität (Wasser = 1) beträgt für die Lösung von

2 J	1,04	4 J	1,15
3 J	1,56	5 J	1,07
x J		1,57	

In dieser Tabelle zeigen 3 J und x J, obwohl sie mangels Löslichkeit in wesentlich geringerer Konzentration verwendet wurden, eine erhöhte relative Viskosität, nämlich 1,56 bzw. 1,57.

Die genaue Löslichkeit ist noch nicht bestimmt, doch haben wir die geringere Löslichkeit von 3 J im Vergleich zu den Nachbarfarbstoffen schon bei der Darstellung bemerkt. Dass der Farbstoff x J schwerlöslich ist, deutet wieder auf eine grosse Molekel hin, da ja an sich lösliche Stoffe durch Aneinanderkettung zu grossen Molekeln oft schwerlöslich werden.

Auch bei der Filtration kalter klarer Lösungen zeigten sich Unterschiede in der Geschwindigkeit des Durchlaufens, die wohl mit der Viskosität zusammenhängen: x J filtrierte am langsamsten, 3 J auch noch sehr langsam, 4 J und 5 J mässig langsam, 2 J schnell.

d) Adsorption an Baumwolle.

J-Säure allein zieht nicht auf Baumwolle (*Battegay*). Das Verhalten unserer oben genannten Farbstoffe gegen Baumwolle ist in Tabelle III wiedergegeben; die Methode wurde in der vorigen Arbeit näher beschrieben.

Tabelle III.

Farbstoff	Mol.-Gew.	ohne Glaubersalz			mit Glaubersalz		
		Aufzieh- vermögen	Abzieh- barkeit	Affinität	Aufzieh- vermögen	Abzieh- barkeit	Affinität
2 J	533	7,5	1,5	6	12	5	7
3 J	805	10,5	2	8,5	23	10	13
4 J	1077	5,5	0,5	5	22	5	17
5 J	1349	4	1	3	21	6	15
x J	hoch ?	2,5	0,5	2	19	7	12

Ergebnis: Wenn wir uns an den etwas willkürlichen, in der letzten Arbeit gemachten Vorschlag halten, eine ungefähre untere Grenze der „Substantivität“ etwa bei einem Affinitätswert von 15 (bei Versuchen mit Glaubersalz) anzunehmen, so zeigt sich, dass 2 J mit einem Affinitätswert von nur 7 weit unter dieser Grenze liegt. Er ist also hochdispers, was auch mit seinem Verhalten hinsichtlich Diffusion und Viskosität übereinstimmt. Die andern Farbstoffe liegen mit Affinitätswerten von 13, 17, 15, 12 in der Gegend der genannten Grenze, also bei beginnender Substantivität; technisch würden sie wohl zu den schlechteren substantiven Farbstoffen zählen¹⁾.

Die grösste direkte Adsorption zeigt 3 J, die grösste Affinität 4 J, doch sind die Werte nicht so stark verschieden, dass man von einem sicheren Maximum oder einer Gesetzmässigkeit sprechen könnte. Deutlich ist hingegen die schlechtere Affinität von x J, was auch aus der sichtbar schwächeren Färbung hervorgeht. Vielleicht ist der Farbstoff zu grob dispers.

e) Darstellung der Farbstoffe auf der Faser.

Wir haben die Darstellung der Farbstoffe auch auf einem anderen Wege vorgenommen, durch „Entwicklung auf der Faser“. Zwei Baumwollstränge wurden in schwach alkalischer J-Säure-Lösung umgezogen, ausgerungen²⁾ und in einer verdünnten Lösung von angesäuertem Nitrit umgezogen. Sie zeigten infolge Bildung von

¹⁾ Die genannte Reihenfolge lässt sich auch an den Färbungen mit blossen Auge einigermaßen erkennen. Unsere Färbungen sind vom färberischen Standpunkt betrachtet „dreiprozentig“, in Wirklichkeit aber stärker, weil die Farbstoffe im Gegensatz zu den Handelsfarbstoffen rein waren.

²⁾ Nicht gespült, da hierbei die J-Säure wieder abgezogen würde.

Diazo-J-Säure eine gelbe Farbe. Der eine Strang wurde wieder in alkalische J-Säure gebracht, wobei er sich durch Bildung von 2 J rot färbte. Der andere dieser „diazotierten“ Stränge wurde nur in verdünnter Sodalösung umgezogen, wobei sich das blaue x J entwickelte. Beide Färbungen waren wegen Anwendung verdünnter Lösungen und mangelnder Affinität der J-Säure nur schwach.

Dann wurde auf einer Reihe frischer Stränge eine rote (3-proz.) Färbung mit fertigem Farbstoff 2 J hergestellt. Nachdem ein Muster beiseite gelegt war, wurden die übrigen Stränge „diazotiert“, gespült und in verdünnter sodaalkalischer J-Säure zu violetter 3 J entwickelt. Ein Teil der Stränge wurde wieder diazotiert und zu 4 J, ein Teil noch weiter zu 5 J entwickelt. Der letzte Strang wurde endlich auf der Faser noch in das bisher nicht besprochene 6 J übergeführt.

So entstand eine Reihe von Färbungen, welche präparativ die oben beschriebenen Farbstoffe und einen neuen enthielten. Sie unterscheiden sich von den „direkten“ Färbungen natürlich dadurch, dass in den letzten Gliedern zwangsweise mehr Farbstoff auf die Faser gebracht wird als bei substantivem Aufziehen möglich wäre. Sie zeigen daher eine zunehmende Beladung mit Farbstoff, was sich in einer Vertiefung bis fast zum violettblaustichigen Schwarz äussert. Die letzte Färbung mit 6 J ist sehr ähnlich einer ganz tiefen Indigo-färbung aus Zink-Kalk-Küpe, die bekanntlich auch eine Spur rotstichig ist.

Zur weiteren Charakterisierung haben wir noch weitere Entwicklungen vorgenommen. Eine 2 J-Färbung gab nach erfolgter Diazotierung durch Kupplung mit β -Naphtol ein Rotviolett, ähnlich dem antiken Purpur, durch Kuppeln mit Methyl-phenyl-pyrazolon ein stumpfes Grauviolett. Eine 3 J-Färbung gab entsprechend mit β -Naphtol ein violettstichiges Blau, ähnlich dem Benzoazurin, mit Methyl-phenyl-pyrazolon ein stumpfes Grauviolett.

V. Schlussfolgerungen.

An Hand der Versuche lässt sich bis jetzt folgendes über den Einfluss der Molekulargrösse zusammenfassen:

Die Farbe wird in unserer Reihe in kontinuierlichen, aber abnehmenden Stufen von rot nach blau vertieft.

J-Säure ist hochdispers; der Mono-azofarbstoff 2 J ist auch noch im wesentlichen hochdispers, die weiteren Farbstoffe 3 J bis 5 J nähern sich dem substantiven Typus, ohne grosse Unterschiede untereinander erkennen zu lassen.

Im ganzen ist der Einfluss der „reinen“ Molekularvergrösserung, soweit man sich nach diesen Beispielen ein Urteil erlauben kann, kleiner als erwartet. Der Farbstoff 5 J übertrifft mit einem Molekulargewicht von 1349 alle bekannten Azofarbstoffe, soweit sie

genau definiert sind¹⁾. Der grösste in den Tabellen von *Schultz-Lehmann* angegebene (Tetrakis-)Azofarbstoff hat das Molekulargewicht 1158, ist also kleiner als 5 J.

Sämtliche Tetrakis-azofarbstoffe der Literatur sind substantiv, wie auch schon die Trisazofarbstoffe²⁾. (Pentakis- und Hexakis-azofarbstoffe werden nicht direkt gefärbt, sondern nur auf der Faser entwickelt.) Man kann nun fragen: Beruhen die Eigenschaften der technischen höheren Azofarbstoffe auf dem Wechsel der Komponente oder andern konstitutiven Besonderheiten? Bemerkenswert ist in diesem Sinn, dass alle technischen höheren Azofarbstoffe entweder die Benzidinkomponente enthalten oder aber zu den braunen Phenylendiamin-Farbstoffen gehören, deren Molekulargrösse uns nicht sicher erscheint.

Im ganzen haben wir den Eindruck, dass die Wiederholung derselben Komponente — wenigstens bei der J-Säure — vorläufig nicht (oder nicht rasch) ins Gebiet typischer Kolloide führt, wohl aber ins Grenzgebiet. Weiter können wir auf diese Fragen erst eingehen, wenn noch weitere Gruppen untersucht sind.

Der Direktion der *Gesellschaft für chemische Industrie* in Basel sagen wir für die freundliche Überlassung von J-Säure unseren besten Dank.

Experimenteller Teil.

Mono-azofarbstoff 2 J³⁾.

52 g 92-proz. J-Säure (0,2 Mol) wurden in 300 cm³ Wasser suspendiert, mit 20 cm³ konz. Natronlauge⁴⁾ (etwas mehr als 0,2 Mol) versetzt und unter Erwärmen gelöst. Aus der filtrierten und wieder auf 0° gekühlten Lösung wurde die J-Säure durch Zusatz von 52 cm³ konz. Salzsäure (enthaltend ein Mol in 102 cm³) fein verteilt ausgefällt und mit 14 g Natriumnitrit (0,2 Mol) in 50 cm³ Wasser diazotiert. Die hellgraue J-Säure ging hierbei in die gelbe Diazoverbindung über. Selbstverständlich wurde hier wie in den folgenden Beispielen die Beendigung der Reaktion durch Prüfung mit Kaltumjodid-Stärkepapier und Kongopapier kontrolliert. Nach zweistündigem Rühren wurde die Suspension der Diazoverbindung in 20 Minuten unter gutem Umrühren in eine Kupplungslösung eingetragen, die

¹⁾ Als nicht definiert betrachten wir viele Stilbenfarbstoffe sowie Farbstoffe vom Typus des Toluylenbraun G, die sicher viel komplizierter sind, als die gebräuchlichen Formeln erkennen lassen.

²⁾ Letztere mit Ausnahme von zwei salicylsäurehaltigen Beizenfarbstoffen für Wolle. Man muss allerdings bedenken, dass nicht substantive höhere Azofarbstoffe trotz ihrer möglichen Existenz kaum publiziert wurden, weil sie technisch zwecklos wären.

³⁾ Vgl. auch *G. R. Levy*, Rev. gén. des mat. col. **1922**, 75; Giorn. di Chimica ind. ed appl., Oktober 1921.

⁴⁾ Die konz. Natronlauge enthielt ein Mol Natriumhydroxyd in 85,5 cm³.

aus 104 g 92-proz. J-Säure (0,4 Mol statt der berechneten 0,2 Mol; vergl. den theoretischen Teil), 64 g calc. Soda, 500 cm³ Wasser und 150 g Eis bereitet war.

Sofort trat eine braunrote Färbung auf, und der Farbstoff fiel teilweise aus. Er wurde noch weitere zwei Stunden bei 0° und vier Stunden bei Zimmertemperatur gerührt und über Nacht stehen gelassen. Um die Abscheidung zu vervollständigen, wurde auf 80° erwärmt, ein Drittel des Volums warme konz. Kochsalzlösung zugegeben und nach Erkalten abgesaugt.

Zur Reinigung, insbesondere zur Entfernung der überschüssigen J-Säure, wurde der Filterkuchen in 1,5 Liter heissem destilliertem Wasser gelöst, heiss filtriert und mit 1,5 Liter kochendem Alkohol versetzt. Beim langsamen Erkalten krystallisierte der Farbstoff 2 J aus. Die Ausbeute betrug nach dem Trocknen auf dem Wasserbad 58 g.

Für die quantitativen Versuche wurde die Substanz nochmals in gleicher Weise aus Wasser-Alkohol umkrystallisiert, auf dem Wasserbad getrocknet, frisch pulverisiert und mehrere Stunden bis zur Gewichtskonstanz bei 110° getrocknet. Die Titration mit Titantrichlorid zeigte, dass das Produkt 100-prozentig war.

Dunkel-braunrotes Pulver, in Wasser mit braunroter Farbe löslich. Die Lösung in Schwefelsäure ist rotorange, nach Eingiessen in Wasser orange.

Dis-azofarbstoff 3 J.

Zur weiteren Verarbeitung wurde ein einmal umkrystallisiertes Präparat des Farbstoffs 2 J verwendet, das nur auf dem Wasserbad getrocknet und 86-proz. war. Um die Diazotierung in möglichst konzentrierter Form vorzunehmen, wurden 46,6 g ($\frac{3}{40}$ Mol) mit 350 cm³ destilliertem Wasser vier Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, wodurch grösstenteils Lösung, jedenfalls aber eine gute Quellung erreicht wurde. Die Masse wurde in einen Stutzen gegossen und mit 150 cm³ Wasser nachgespült. Nach Kühlung auf 0° wurden 5,5 g Natriumnitrit in 50 cm³ Wasser und allmählich 25 cm³ konz. Salzsäure zugegeben, wobei sich der Diazokörper in braunen Flocken ausschied. Nach 30 Minuten war das Nitrit verbraucht; es wurde daher noch 1 g Nitrit nachgegeben, worauf auch nach dreistündigem Rühren die Reaktion mit Kaliumjodid-Stärkepapier dauernd bestehen blieb.

Die Diazoverbindung wurde unter gutem Rühren in 20 Minuten portionsweise in eine Kupplungslösung eingetragen, die aus 41 g 92-proz. J-Säure (mehr als das Doppelte der berechneten Menge), 30 g calc. Soda, 250 cm³ Wasser und 100 g Eis bereitet war. Das Reaktionsgemisch färbte sich momentan rotviolett und wurde noch

zwei Stunden bei 0° und vier Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Nach Stehen über Nacht war der Farbstoff noch grossenteils in Lösung und wurde daher mit 200 g pulverisiertem Kochsalz ausgesalzen. Der Filterkuchen wurde in 800 cm³ heissem Wasser gelöst, filtriert und mit einem Liter kochendem Alkohol versetzt. Beim Erkalten krystallisierte der Farbstoff 3 J aus. Er wurde auf dem Wasserbad getrocknet und ergab 60 g Ausbeute. Nach nochmaligem Umkrystallisieren in gleicher Weise wurde er auf dem Wasserbad getrocknet, frisch pulverisiert und endlich bei 110° getrocknet. Er war 94-prozentig.

Dunkles Pulver mit Messingglanz, in Wasser mit fuchsinartig violettroter Farbe löslich. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grünstichig blau.

Tris-azofarbstoff 4 J.

47 g einmal umkrystallisierter Farbstoff 3 J (0,05 Mol) wurden mehrere Stunden mit 500 cm³ Wasser auf dem Wasserbad erwärmt und mit 4 g Natriumnitrit und 25 cm³ konz. Salzsäure diazotiert. Die Diazoverbindung bestand aus violettbraunen Flocken. Nach fünfstündigem Rühren bei 0° wurde die Suspension in eine Kupplungslösung eingetragen, die aus 39 g J-Säure (0,15 Mol; dreifacher Überschuss!), 35 g calc. Soda und 300 cm³ Wasser bereitet war.

Der violettblaue Farbstoff 4 J fiel aus. Nach fünfstündigem Rühren und Stehen über Nacht wurde er abgesaugt, in 400 cm³ heissem Wasser gelöst, heiss filtriert und mit 400 cm³ kochendem Alkohol versetzt, worauf der Farbstoff beim Erkalten auskrystallisierte; die Ausbeute betrug 35 g. Nach Wiederholung des Umkrystallisierens war der bei 110° getrocknete Farbstoff 85-prozentig.

Tetrakis-azofarbstoff 5 J.

13 g Tris-azofarbstoff 3 J (0,01 Mol) wurden einige Stunden mit 200 cm³ Wasser erwärmt und nach Kühlung mit 0,8 g Natriumnitrit und 10 cm³ konz. Salzsäure diazotiert. Nach zwei Stunden war das Nitrit verbraucht; es wurden dann noch 0,4 g Nitrit nachgegeben und vier Stunden gerührt.

Die braunviolette Suspension der Diazoverbindung wurde in eine Kupplungslösung aus 10,5 g 92-proz. J-Säure (0,04 Mol, also vierfacher Überschuss), 15 g calc. Soda und 150 cm³ Wasser eingetragen. Der blauviolette Farbstoff schied sich aus. Nach vierstündigem Rühren und Stehen über Nacht wurde er abgesaugt und zweimal in der oben beschriebenen Weise aus Wasser + Alkohol umkrystallisiert. Der bei 110° getrocknete Farbstoff war 86-prozentig.

Poly-azofarbstoff x J; „Selbstkupplungsprodukt“.

13 g (0,05 Mol) 92-proz. J-Säure wurden, wie oben angegeben, diazotiert und in eine eiskalte Lösung von 10 g calc. Soda in 60 cm³ Wasser unter gutem Umrühren eingetragen. Sofort schied sich das schwerlösliche blaue Kupplungsprodukt aus, das nach 24-stündigem Stehen abgesaugt wurde. Das Filtrat war farblos. Zur Reinigung kochte man den Farbstoff mit 600 cm³ 50-proz. Alkohol und dann mit 100 cm³ Wasser aus und saugte jedesmal heiss ab. Das ungelöste Produkt diente zur Untersuchung. Es ist in kochendem Wasser ziemlich schwer löslich, gibt aber doch eine tief reinblaue Lösung.

Untersuchung der Farbstoffe.

Die Untersuchung bezüglich Diffusion, Viskosität und Adsorption an Baumwolle wurde nach den in der vorausgehenden Mitteilung beschriebenen Methoden vorgenommen. Die Ergebnisse wie auch die bekannten Methoden zur Entwicklung auf der Faser sind im theoretischen Teil wiedergegeben.

Basel, Anstalt für organische Chemie.

Kondensationen von Benzil- und Anisilsäure sowie von Xanthydrol mit Thiophen und Thionaphten

von J. Ancizar-Sordo und A. Bistrzycki.

(17. XII. 30)

In den grundlegenden Arbeiten von *Victor Meyer* und seinen Schülern über die Thiophengruppe¹⁾ wurde unter anderm festgestellt, dass das Thiophen mit einigen anderen organischen Verbindungen kondensierbar ist, ähnlich wie das Benzol. So reagiert es mit aromatischen Alkoholen²⁾ bei Gegenwart von Phosphor-pentoxyd oder konz. Schwefelsäure, sowie mit Aldehyden³⁾ unter dem Einfluss von konz. Schwefelsäure + Eisessig, und zwar leichter als das Benzol. In den auf diese Untersuchungen folgenden Jahren wurden nur verhältnismässig wenige weitere Paarungsreaktionen des Thiophens veröffentlicht⁴⁾, so dass unsere Kenntniss dieses Gebietes zu wünschen übrig lässt. Gar keine Erfahrung hat man über

¹⁾ Zusammengefasst in dem Buche: Die Thiophengruppe, Braunschweig (1888).

²⁾ *A. Peter*, B. **17**, 1346 (1884); *Levi*, B. **19**, 1623—24 (1886); *Weisse*, B. **28**, 1537 (1895).

³⁾ *Peter*, B. **17**, 1345; 1341; 1344 (1884); *Töhl, Nahke*, B. **29**, 2205; *Nahke*, B. **30**, 2033; 2038—42 (1897).

⁴⁾ Vgl. *J. Ancizar-Sordo*, Diss. Freiburg, Schweiz (1930), S. 8—10.

Poly-azofarbstoff x J; „Selbstkupplungsprodukt“.

13 g (0,05 Mol) 92-proz. J-Säure wurden, wie oben angegeben, diazotiert und in eine eiskalte Lösung von 10 g calc. Soda in 60 cm³ Wasser unter gutem Umrühren eingetragen. Sofort schied sich das schwerlösliche blaue Kupplungsprodukt aus, das nach 24-stündigem Stehen abgesaugt wurde. Das Filtrat war farblos. Zur Reinigung kochte man den Farbstoff mit 600 cm³ 50-proz. Alkohol und dann mit 100 cm³ Wasser aus und saugte jedesmal heiss ab. Das ungelöste Produkt diente zur Untersuchung. Es ist in kochendem Wasser ziemlich schwer löslich, gibt aber doch eine tief reinblaue Lösung.

Untersuchung der Farbstoffe.

Die Untersuchung bezüglich Diffusion, Viskosität und Adsorption an Baumwolle wurde nach den in der vorausgehenden Mitteilung beschriebenen Methoden vorgenommen. Die Ergebnisse wie auch die bekannten Methoden zur Entwicklung auf der Faser sind im theoretischen Teil wiedergegeben.

Basel, Anstalt für organische Chemie.

Kondensationen von Benzil- und Anisilsäure sowie von Xanthydrol mit Thiophen und Thionaphten

von J. Ancizar-Sordo und A. Bistrzycki.

(17. XII. 30)

In den grundlegenden Arbeiten von *Victor Meyer* und seinen Schülern über die Thiophengruppe¹⁾ wurde unter anderm festgestellt, dass das Thiophen mit einigen anderen organischen Verbindungen kondensierbar ist, ähnlich wie das Benzol. So reagiert es mit aromatischen Alkoholen²⁾ bei Gegenwart von Phosphor-pentoxyd oder konz. Schwefelsäure, sowie mit Aldehyden³⁾ unter dem Einfluss von konz. Schwefelsäure + Eisessig, und zwar leichter als das Benzol. In den auf diese Untersuchungen folgenden Jahren wurden nur verhältnismässig wenige weitere Paarungsreaktionen des Thiophens veröffentlicht⁴⁾, so dass unsere Kenntnis dieses Gebietes zu wünschen übrig lässt. Gar keine Erfahrung hat man über

¹⁾ Zusammengefasst in dem Buche: Die Thiophengruppe, Braunschweig (1888).

²⁾ *A. Peter*, B. **17**, 1346 (1884); *Levi*, B. **19**, 1623—24 (1886); *Weisse*, B. **28**, 1537 (1895).

³⁾ *Peter*, B. **17**, 1345; 1341; 1344 (1884); *Töhl, Nahke*, B. **29**, 2205; *Nahke*, B. **30**, 2033; 2038—42 (1897).

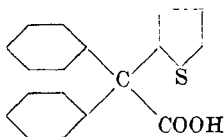
⁴⁾ Vgl. *J. Ancizar-Sordo*, Diss. Freiburg, Schweiz (1930), S. 8—10.

die Kondensationsfähigkeit des Thionaphtens (Benzothiophen oder Thiocumaron), das in dieser Hinsicht überhaupt noch nicht studiert worden ist, während es in seinen Beziehungen zum Thioindigo recht eingehend untersucht wurde. Wir haben nun begonnen, das Thiophen und das Thionaphten verschiedenen Reaktionen zu unterwerfen, und zwar zunächst mit der im hiesigen Laboratorium seit langen Jahren für derartige Reaktionen verwendeten Benzilsäure¹⁾ und der ihr analogen Anisilsäure (p,p'-Dimethoxy-benzilsäure). Das tertiäre alkoholische Hydroxyl dieser Säure zeichnet sich durch seine ausserordentlich leichte Austauschbarkeit aus, so dass man eine Reaktion mit Thiophen und Thionaphten erwarten durfte. Zwar hatte sich gezeigt²⁾, dass diese Säure mit Benzol selbst (und wasserfreiem Zinntetrachlorid) nur langsam und in geringer Masse reagiert; da aber das Thiophen meist reaktionsfähiger ist als das Benzol, z. B. dem Triphenyl-carbinol³⁾ gegenüber, so konnte man dabei auf einen besseren Erfolg rechnen. Trat die gewünschte Paarung ein, so musste man in beiden Fällen zu triarylierten Essigsäuren gelangen, die aller Wahrscheinlichkeit nach, — analog zahlreichen anderen im hiesigen Laboratorium untersuchten carbotertiären Säuren —, durch Abspaltung von Kohlenoxyd („Entcarbonylierung“) in die entsprechenden Triaryl-carbinole übergehen konnten, welche wegen ihrer Analogie mit dem Triphenyl-carbinol ein gewisses Interesse beanspruchen durften. Nachdem wir die hier angedeuteten Versuche — zum grössten Teil mit Erfolg — durchgeführt hatten, haben wir noch einen sekundären aromatischen Alkohol, das Xanthhydrol, mit Thiophen und Thionaphten gepaart, was mit überraschender Leichtigkeit vor sich ging.

Experimenteller Teil.

I. Kondensationen mit Thiophen.

Diphenyl-2-thienyl-essigsäure.



Die Paarung der Benzilsäure mit Thiophen lässt sich zwar mittelst Phosphorpentoxyd, für sich allein oder in Chloroform suspendiert, durchführen, jedoch mit nur mangelhafter Ausbeute. Weit zweckmässiger ist die Verwendung von konz. Schwefelsäure + Eisessig.

¹⁾ Vgl. die Zusammenstellung in der Diss. von *Max Landolt*, Freiburg, Schweiz (1930), S. 65—66.

²⁾ *Bistrzycki, Mauron*, B. **40**, 463 (1907).

³⁾ *Weisse*, B. **28**, 1537 (1895); **29**, 1402 (1896).

2,3 g Benzilsäure und 1,7 g Thiophen wurden in 20 cm³ Eisessig gelöst und dazu das gleiche Volumen eines Gemisches von gleichen Gewichtsteilen Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) und Eisessig gegeben. Nach mehrstündigem Stehen bei Zimmertemperatur begann die Ausscheidung eines Reaktionsproduktes, die nach zwei Tagen beendet war. Nun wurde unter Kühlung allmählich kaltes Wasser hinzugegeben und das ausgeschiedene feste Produkt nach dem Filtrieren gut ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Ausbeute: 80% der Theorie. Nach zweimaligem Krystallisieren des Produktes aus Methylalkohol unter Zusatz von Tierkohle wurden farblose Prismen vom Schmelzpunkt 217—218° erhalten.

Sie sind leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, sowie in Eisessig, dagegen nur mässig löslich in Benzol und Chloroform¹⁾.

Übergiesst man eine Spur der fein gepulverten Säure mit reiner konzentrierter Schwefelsäure, so geht jene mit bräunlich-roter Farbe in Lösung.

0,1603 g Subst. gaben 0,4323 g CO₂ und 0,0742 g H₂O
 0,1241 g Subst. gaben 0,0946 g BaSO₄ (nach *Carius*)
 C₁₈H₁₄O₂S Ber. C 73,42 H 4,80 S 10,90%
 Gef. „ 73,55 „ 5,18 „ 10,47%

Dass der Benzilsäurerest, wie in der Überschrift angegeben, in die α -Stellung zum Schwefelatom des Thiophens getreten ist, wird weiter unten beim Diphenyl-2-thienyl-carbinol bewiesen werden.

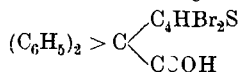
Silbersalz. Aus einer Lösung der Säure in sehr verdünntem Ammoniak, dessen Überschuss man durch Erwärmen vertrieben hat, fällt auf Zusatz von Silbernitratlösung ein weisser, flockiger, lichtempfindlicher Niederschlag.

0,1844 g Subst., im Vakuum getrocknet und mit konz. Schwefelsäure abgeraucht, gaben
 0,0725 g Ag₂SO₄
 C₁₈H₁₃O₂SAg Ber. Ag 26,90 Gef. Ag 27,20%

Der Methylester wurde durch 2-stündiges Erhitzen von 1,5 g Säure, 0,5 g Stangenkali, 10 cm³ Methylalkohol und 3,2 g Methyljodid im Rohr auf 100° erhalten. Ausbeute: 85% der Theorie. Er krystallisiert aus Methylalkohol in mikroskopischen, rechtwinkligen Täfelchen vom Schmelzpunkt 149—150° und löst sich leicht in Benzol und Chloroform, mässig in Äthylalkohol, schwer in Äther und ziemlich schwer in Methylalkohol.

0,1350 g Subst. gaben 0,1016 g BaSO₄ (nach *Carius*)
 C₁₈H₁₆O₂S Ber. S 10,41 Gef. S 10,34%.

Diphenyl-dibrom-2-thienyl-essigsäure.



Wird eine Lösung von 1,5 g Diphenyl-2-thienyl-essigsäure in 25 cm³ Eisessig nach Zusatz von 1,6 g Brom bis zum Aufhören

¹⁾ Alle Löslichkeitsangaben dieser Abhandlung beziehen sich auf das kochende Lösungsmittel.

der Bromwasserstoffentwicklung zum gelinden Sieden erwärmt und nach dem Erkalten in Wasser gegossen, so scheidet sich die gebildete dibromierte Säure ab, die aus Benzol krystallisiert und bei 213—214° unter Zersetzung und Grünfärbung schmilzt. Rohausbeute fast quantitativ. Die Säure ist leicht löslich in Äthylalkohol, Eisessig und Äther, dagegen nur mässig löslich in Benzol.

0,1767 g Subst. gaben 0,0940 g BaSO₄ (nach *Carius*)

C₁₈H₁₂Br₂O₂S Ber. S 7,10% Gef. S 7,31%

Die Stellung der Bromatome wurde nicht bewiesen, doch darf man mit einiger Wahrscheinlichkeit annehmen, dass sie die Stellen 3 und 5 des Thiophenkerns aufgesucht haben.

Quantitative Entcarbonylierung der Diphenyl-2-thienyl-essigsäure.

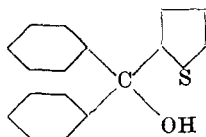
Die Abspaltung von Kohlenoxyd aus der vorliegenden carbodertiären Säure mittelst konz. Schwefelsäure wurde in der im hiesigen Laboratorium ausgearbeiteten und bewährten Weise durchgeführt¹⁾.

0,2017 g Subst. gaben (nach Abzug von 0,75 cm³ beigemengter Luft) 12,45 cm³ feuchtes CO bei 17° und 699 mm Druck.

Ber. für C₁₈H₁₄O₂S—CO 9,52% CO Gef. 6,68% CO

Wie man sieht, entspricht das gefundene Volumen dem berechneten nicht. Es wird höchst wahrscheinlich ein Teil der Diphenyl-2-thienyl-essigsäure sulfoniert und dadurch der Kohlenoxydabspaltung entzogen. Das zeigte sich auch bei der präparativen Entcarbonylierung der Säure, indem das dabei entstehende Carbinol leider in nur unbefriedigender Ausbeute erhalten wurde.

Diphenyl-2-thienyl-carbinol.



Die Verwendung der sonst üblichen Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,84 zur Abspaltung von Kohlenoxyd empfiehlt sich in diesem Falle nicht. Sie wurde ersetzt durch eine Mischung von 10 Volumen absoluter Schwefelsäure und 2 Volumen Eisessig.

1 g höchst fein gepulverte Diphenyl-2-thienyl-essigsäure wurde mit 10 cm³ der eben genannten Mischung von Schwefelsäure und Eisessig übergossen. Nach kurzem Umschütteln trat Kohlenoxyd-entwicklung ein, indem sich die Lösung bräunlich-rot färbte. Zur Beendigung der Reaktion wurde das Gemisch auf etwa 35° (nicht höher!) erwärmt. Die Lösung wurde allmählich, unter guter Kühlung,

¹⁾ *Bistrzycki, v. Siemiradzki, B. 39, 60 (1906); Bistrzycki, Ryncki, Mem. Soc. Frib. Sc. Nat. III (3), 139 (1913); vgl. auch H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung org. Verb. II. Aufl. (1909), S. 566—568.*

in dünnem Strahle in etwa das zehnfache Volumen Wasser gegossen, wobei sich grünlich-gelbe Flocken ausschieden. Nach dem Filtrieren wurde das so erhaltene Rohcarbinol mit verdünntem Ammoniakwasser aufgekocht, um ein eventuell gebildetes Carbinol-sulfat zu zersetzen. Die ammoniakalische Lösung wurde abfiltriert und der Rückstand auf Ton getrocknet. Er krystallisierte aus Petroläther in zugespitzten, kleinen, intensiv gelben Prismen vom Schmelzpunkt 129—130°. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug leider nur 30% der Theorie.

0,1824 im Vakuum getrocknete Subst. gaben 0,1605 g BaSO₄
 C₁₇H₁₄OS Ber. S 12,05 Gef. S 12,09%

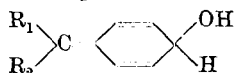
Das Carbinol löst sich leicht in Chloroform, Benzol, Äther und Äthylalkohol, ziemlich leicht in Petroläther.

Dieses Carbinol ist bereits von V. Thomas¹⁾ aus 2-Jodthiophen und Benzophenon nach der Grignard'schen Reaktion mit dem Schmelzpunkt 125° erhalten worden und in der gleichen Art von Gomberg und Jickling²⁾ mit dem Schmelzpunkt 128°. Endlich gewann Wesley Minnis³⁾ es vor kurzem, sowohl aus Phenyl-magnesiumbromid und Phenyl-thienyl-ke-ton, wie auch aus dem sogenannten Benzophenon-dichlorid und Thiophen, mit dem Schmelzpunkt 131°.

Die Darstellung aus dem 2-Jodthiophen beweist die in der Überschrift angenommene Stellung des zentralen Kohlenstoffatoms in der 2-Position des Thiophens. Dass das Jod im angewandten Jodthiophen tatsächlich in der 2-Stellung steht, ergibt sich daraus, dass V. Meyer diese Verbindung in das entsprechende Methylthiophen übergeführt hat, in dem die Stellung des Methyls durch die Synthese aus Lävulinsäure und Schwefelphosphor gesichert ist.

Im Hinblick auf die Farblosigkeit des festen Triphenyl-carbinols ist die Gelbfärbung des Diphenyl-2-thienyl-carbinols sehr auffallend, und bereits V. Thomas, der letzteres Carbinol am eingehendsten untersucht hat, diskutierte die Ursache dieser Färbung, ohne zu einem sicheren Ergebnis zu gelangen. Am ehesten annehmbar erscheint ihm eine chinoide Konstitution des Diphenyl-thienyl-carbinols. Er sagt darüber:

„L'hypothèse de l'isomérisation du carbinol conduirait à assigner au produit coloré une formule avec liaison quinolique, liaison quinolique qui serait ici la cause de la coloration, conformément aux vues de certains auteurs sur la constitution des couleurs dérivées du triphénylméthane. La formule pour les produits d'isomérisation serait donc



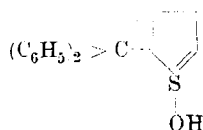
Cette hypothèse, jusqu'à nouvel ordre, me paraît la plus vraisemblable.“

1) Bl. [4] 5, 734 (1909); vgl. auch V. Thomas, Couderc, Bl. [4] 23, 326 (1918).

2) Am. Soc. 35, 446 (1913).

3) Am. Soc. 51, 2143 (1929).

Diese Anschauung von V. Thomas halten wir für wenig wahrscheinlich. Eine chinoide Konstitution wie der Benzolkern kann der Thiophenkern nicht annehmen, doch kann man sich vorstellen, dass seine Bindungen im Carbinol verschoben sind, vielleicht im Sinne des Schemas:

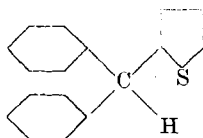


Dann könnte die doppelte Bindung des Zentralkohlenstoffatoms, möglicherweise auch die Vierwertigkeit des Schwefels, die Ursache der Gelbfärbung des festen Diphenyl-2-thienyl-carbinols sein. Die Möglichkeit von Bindungsverschiebungen im Thiophen ist bereits von P. Jacobson¹⁾ in Betracht gezogen worden. Unter den von ihm angegebenen Formeln sei die folgende genannt:



Sollte das Diphenyl-2-thienyl-carbinol einen so konstituierten Thiophenkern besitzen, so könnte man allenfalls seine Gelbfärbung auf die Anwesenheit von drei doppelten Bindungen im Thiophenkern zurückführen. Noch sei bemerkt, dass die Lösung des Carbinols in konz. Schwefelsäure eine etwas tiefere, bräunlich-gelbe Nuance besitzt, als das feste Produkt, die wohl durch die Salzbildung mit dem Hydroxyl zustande kommt. Jedenfalls wird es von Interesse sein, die hier vorliegenden Verhältnisse eingehender experimentell zu prüfen. Für diesen Zweck eignet sich die oben beschriebene Darstellung des Diphenyl-2-thienyl-carbinols nicht, da sie zu geringe Ausbeuten ergibt und nicht immer gleichartig verläuft. Es dürfte sich vielmehr empfehlen, nach der Vorschrift von Wesley Minnis vom sogenannten Benzophenon-dichlorid (Diphenyl-dichlormethan) und Thiophen auszugehen. Solche Versuche sind für die Zukunft in Aussicht genommen.

Diphenyl-2-thienyl-methan.



Glatter als die Abspaltung von Kohlenoxyd erfolgt die von Kohlendioxyd aus der Diphenyl-2-thienyl-essigsäure:

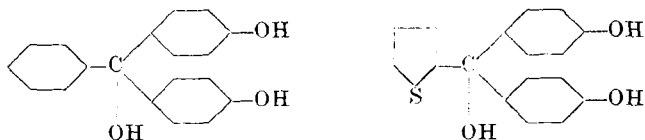
¹⁾ Vgl. dazu V. Meyer-Jacobson, Lehrbuch der org. Ch., Bd. II, I. Auflage (1920) S. 114.

1 g der Säure, 1,5 g Kaliumhydroxyd und 7 cm³ Wasser wurden im Einschmelzrohr 2 Stunden lang auf 180° erhitzt. Es schied sich ein braunes Öl aus, das beim Erkalten fest wurde. Die Masse wurde fein zerrieben und mit Wasser digeriert, die Lösung vom Rückstand abfiltriert, letzterer ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Rohausbeute: 85% der Theorie. Das so erhaltene Methan wurde aus absolutem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle krystallisiert und in Form farbloser Blättchen vom Schmelzpunkt 63—64° erhalten. In konz. Schwefelsäure löst es sich in bemerkenswerter Abweichung von Triphenyl-methan¹⁾ mit schwach gelber, grünstichiger Farbe.

0,1624 g Subst. gaben 0,1529 g BaSO₄
 C₁₇H₁₄S Ber. S 12,82% Gef. S 12,93%

Auch dieser Körper ist bereits bekannt. *L. E. Levi*²⁾ erhielt ihn durch Kondensation von Benzhydrol mit Thiophen mittels Phosphorpentoxyd mit dem gleichen Schmelzpunkt. Er gibt an, dass dieses Methan eine Benzolverbindung, (C₆H₅)₂(C₄H₃S)CH · C₆H₆ liefert, die bei 48° schmilzt, was wir bestätigt fanden. Die Konstitution dieser Verbindung, die bisher fraglich war, ist jetzt durch ihren Zusammenhang mit der Diphenyl-2-thienyl-essigsäure erwiesen. Es sei erwähnt, dass *Wesley Minnis*³⁾ beim Kochen von Diphenyl-2-thienyl-carbinol mit Ameisensäure⁴⁾ eine Verbindung vom Schmelzpunkt 174° erhalten hat, die er als das entsprechende Methanderivat betrachtet. Da er aber weder Analysen der Substanz angegeben, noch sonstige Mitteilungen über ihre Eigenschaften gemacht hat, erscheint die Natur dieser Verbindung bis auf weiteres fraglich.

Levi hatte bereits „auf jede nur irgend mögliche Art“ versucht, sein Diphenyl-thienyl-methan in Oxy-, Nitro- oder Amidoderivate überzuführen, was ihm jedoch nicht gelang. Es schien sich jetzt ein anderer Weg zu bieten, um aus dem Diphenyl-2-thienyl-carbinol zu einem Analogon des Benzaurins zu gelangen. Man konnte nämlich hoffen, aus *Anisilsäure* und Thiophen eine p,p-Dimethoxydiphenyl-thienyl-essigsäure zu erhalten, die durch Entcarbonylierung ein Carbinol liefern könnte, das bei der Entmethylierung ein Dioxy-carbinol ergeben sollte, welches das gesuchte Analogon des Benzaurins vorstellen würde.



Benzaurin nach *Döbner*⁵⁾

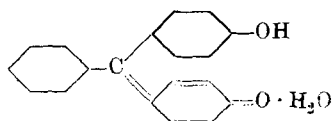
¹⁾ *Baeyer, Villiger*, B. **35**, 1754 (1902); *F. Ullmann*, B. **35**, 1811 (1902).

²⁾ B. **19**, 1623 (1886).

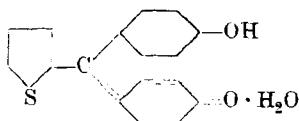
³⁾ *Am. Soc.* **51**, 2146 (1929).

⁴⁾ *H. Kauffmann, P. Pannwitz*, B. **45**, 767 (1912); *Guyot, Covache*, C. r. **154**, 121 (1912).

⁵⁾ *Döbner*, A. **217**, 227 (1882); A. **257**, 70 Anm. (1890); vgl. auch *J. Herzig, P. Wengraf*, M. **22**, 606 (1902); *Bistrzycki, Herbst*, B. **36**, 2338 (1903).

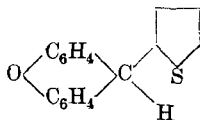


Benzaurin nach R. Meyer¹⁾



In dieser Absicht haben wir wiederholt versucht, Anisilsäure mit Thiophen in ähnlicher Weise zu paaren, wie oben für die Benzilsäure angegeben wurde. Zwar trat Reaktion ein, doch gelang es leider nie, das Produkt derselben rein zu erhalten, so dass diese Versuche vorläufig aufgegeben werden mussten. Ohne Schwierigkeit dagegen liess sich das Xanthidrol mit Thiophen kondensieren.

9-(2'-Thienyl)-Xanthen.



Zu einer Mischung von 2 g Xanthidrol und 1,7 g Thiophen wurden ungefähr 3 g Phosphorpenoxyd in kleinen Anteilen allmählich zugefügt, wobei sich die Masse orangebraun färbte. Nun wurde sie auf etwa 35° erwärmt, indem man noch einige cm³ Äther hinzusetzte. Dann überliess man das Reaktionsgemisch 2 Tage lang sich selbst, versetzte es hierauf unter Kühlung allmählich mit Wasser und trocknete das ausgeschiedene und gut ausgewaschene Reaktionsprodukt auf Ton (Ausbeute: 75 % der Theorie). Es krystallisierte aus Eisessig in leicht gelblich gefärbten, kleinen Nadeln vom Schmelzpunkt 150—151°.

0,1567 g Subst. gaben 0,1348 g BaSO₄
C₁₇H₁₂OS Ber. S 12,14 Gef. S 11,82%

Es darf angenommen werden, dass auch die vorliegende Substanz, in Analogie mit der Verbindung aus Benzhydrol, ein 2-Derivat des Thiophens ist.

Sie ist leicht löslich in Eisessig oder Benzol, ziemlich leicht löslich in Chloroform, ziemlich schwer dagegen in Äther und schwer in Äthylalkohol.

Mit reiner konz. Schwefelsäure gibt sie eine gelbe Lösung von intensiv grüner Fluoreszenz. Eine solche ist schon öfters bei Xanthen-derivaten beobachtet worden²⁾.

Das diesem Methankörper entsprechende Carbinol ist kürzlich von Wesley Minnis³⁾ aus Thienyl-magnesiumjodid und Xanthon dargestellt worden mit dem Schmelzpunkt 168—169°.

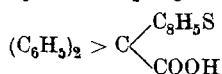
¹⁾ R. Meyer, W. Gerloff, B. 56, 98 (1923).

²⁾ Vgl. dazu: R. Meyer, Z. physikal. Ch. 24, 490, 499, 508 (1897); B. 36, 2968 (1903); Formánek, C. 1906, I. 1805; J. Stark, R. Meyer, C. 1907, I. 1526.

³⁾ Am. Soc. 51, 2146 (1929).

II. Kondensationen mit Thionaphten.

Diphenyl-thionaphtyl-essigsäure.



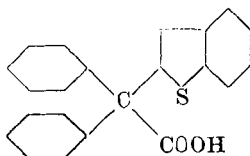
Die Paarung von Benzilsäure mit Thionaphten erfolgte in der gleichen Weise wie die mit Thiophen (siehe oben), unter Verwendung von 2,3 g Benzilsäure und 1,7 g Thionaphten, gelöst in 20 cm³ Eisessig. Zu dieser Lösung wurden 20 cm³ einer Mischung von gleichen Gewichtsteilen konz. Schwefelsäure und Eisessig gegeben. Nach 3-tägigem Stehen der Mischung wurde sie allmählich mit Wasser versetzt, das ausgeschiedene Produkt gewaschen und auf Ton getrocknet (Rohausbeute: 95% der Theorie). Es krystallisierte aus Äthylalkohol in kleinen, farblosen Prismen, die bei 244—245° unter Gasentwicklung und Braunfärbung schmolzen. Sie sind mässig löslich in Äthylalkohol und Eisessig, ziemlich schwer in Methylalkohol und Äther, schwer löslich in Benzol.

0,1600 g Subst. gaben 0,4490 g CO₂ und 0,0711 g H₂O

0,1437 g Subst. gaben 0,0993 g BaSO₄

C ₂₂ H ₁₆ O ₂ S	Ber. C 76,70	H 4,69	S 9,32%
	Gef. „ 76,54	„ 4,96	„ 9,49%

Die Konstitution der vorliegenden Säure ist fraglich. Vermutlich wird auch in diesem Falle der Benzilsäurerest in die freie 2-Stellung des Thionaphtenkernes eingetreten sein, aber sicher ist das nicht. Durch die Vereinigung mit dem Benzolkern könnte die Reaktionsfähigkeit der CH-Gruppe in 2 abgeschwächt worden sein, während der Benzolkern des Thionaphtens, ähnlich wie beim Naphthalin, reaktionsfähiger geworden sein könnte. Die Formel



sei daher nur unter Vorbehalt gegeben.

Die Diphenyl-naphtyl-essigsäure von *Rentschler*¹⁾ schmilzt fast genau bei derselben Temperatur wie die vorliegende Säure, nämlich bei 244—246°. Die Natriumsalze beider Säuren sind schwer löslich.

Das Natriumsalz krystallisiert aus warmer wässriger Lösung in silberglänzenden Blättchen. Sie wurden bei 120° getrocknet, wobei sie nicht verwitterten.

0,5705 g Subst. gaben 0,1082 g Na₂SO₄

C ₂₂ H ₁₅ O ₂ SNa	Ber. Na 6,28	Gef. Na 6,14%
--	--------------	---------------

Der Diphenyl-thionaphtyl-essigsäure-methylester wurde durch zweistündiges Erhitzen von 1,7 g der Säure mit 0,5 g

¹⁾ Diss. Freiburg, Schweiz (1906), S. 19.

Stangenkali, 10 cm³ Methylalkohol und 3,2 g Methyljodid auf 100^o erhalten. Ausbeute: 85% der Theorie. Der Ester krystallisiert aus Methylalkohol in kleinen, farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 151—152^o. (Der Methylester der oben erwähnten Säure von *Rentschler* schmilzt bei 154—157^o). Der Ester ist leicht löslich in Benzol und Chloroform, ziemlich schwer in Methylalkohol und schwer löslich in Äther.

0,1759 g vakuumtrockne Subst. gaben 0,4966 g CO₂ und 0,0868 g H₂O.

C ₂₃ H ₁₈ O ₂ S	Ber. C 77,05	H 5,96%
	Gef. „ 77,00	„ 5,52%

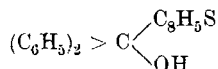
Die quantitative Entcarbonylierung erfolgte nach der eingangs beschriebenen Methode. Die Reaktion war bereits bei 75^o beendet. Weiteres Erhitzen auf 120^o vermehrte das Volumen des abgespaltenen Kohlenoxyds nicht.

0,263 g Subst. gaben (nach Abzug von 0,75 cm³ beigemengter Luft) 9,65 cm³ feuchtes CO bei 17^o und 699 mm Druck.

Ber. für C₂₂H₁₆O₂S—CO: 8,13% CO Gef. 3,97% CO

Auch hier wird höchst wahrscheinlich ein Teil der Säure sulfoniert und dadurch der Reaktion entzogen, wie bei der Diphenyl-2-thienyl-essigsäure und bei der *Rentschler*'schen Säure.

Diphenyl-thionaphtyl-carbinol.



Die präparative Entcarbonylierung der Diphenyl-thionaphtyl-essigsäure erfolgte in fast der gleichen Weise wie die der Diphenyl-2-thienyl-essigsäure, jedoch wurden auf 1 g der ersteren Säure nur 8 cm³ konz. Schwefelsäure und 2 cm³ Eisessig verwendet. Wurde nach beendeter Gasentwicklung die tief rötlich-violette schwefelsaure Lösung in Wasser gegossen, so schieden sich weisse Flocken aus, die nach dem Filtrieren auf Ton getrocknet wurden. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug leider nur 35—40% der Theorie. Bei der Krystallisation aus Ligroin ging die Verbindung in farblose, mikroskopische Prismen vom Schmelzpunkt 125—126^o über.

Das Carbinol ist leicht löslich in Ligroin, Benzol oder Chloroform.

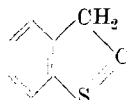
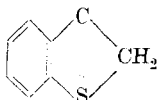
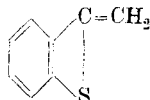
0,1703 g vakuumtrockne Subst. gaben 0,1275 g BaSO₄

C ₂₁ H ₁₆ OS	Ber. S 10,14	Gef. S 10,28%
------------------------------------	--------------	---------------

Die Farblosigkeit des Carbinols war unerwartet, da das oben beschriebene Carbinol aus dem Thiophen ausgesprochen gelb ist. Möglicherweise hat das Thionaphtenderivat eine wesentlich andere Konstitution als der Thiophenabkömmling, indem nämlich der Benzilsäurerest in den Benzolkern eingegriffen haben könnte (Triphenyl-carbinol und die beiden Diphenyl-naphtyl-carbinole sind

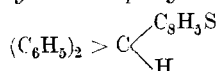
farblos). Auch könnte die innere Konstitution des Thiophenkernes in beiden Carbinolen verschieden sein.

Hier sei darauf hingewiesen, dass die übliche Formel des Thionaphtens von *Weissgerber* und *Kruber*¹⁾ angezweifelt worden ist, weil sie, wie die Autoren sagen, die Tatsache nicht erklärt, dass das Thionaphten eine Natriumverbindung zu bilden imstande ist. Sie haben deshalb noch die folgenden Formeln diskutiert:



Im vorliegenden Falle könnten diese Formeln wohl kaum in Betracht kommen.

Diphenyl-thionaphtyl-methan.

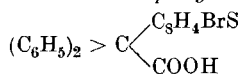


Diese Substanz wurde durch Kohlendioxydabspaltung aus der entsprechenden Carbonsäure in ganz gleicher Weise erhalten, wie das Diphenyl-thienyl-methan (siehe oben). (Ausbeute: 90% der Theorie.) Sie krystallisiert aus absolutem Alkohol in farblosen, kleinen, feinen Prismen vom Smp. 104—105°.

0,1504 g Subst. gaben 0,1148 g BaSO₄
 C₂₁H₁₆S Ber. S 10,68 Gef. S 10,48%

Dieses Methanderivat löst sich leicht in Chloroform, Benzol und Äther, mässig in Äthylalkohol, ziemlich schwer in Methylalkohol. In konz. Schwefelsäure löst es sich beim mässigen Erwärmen mit wenig intensiver grünstichig-oranger Farbe. In dünner Schicht erscheint die Lösung grünlich-gelb.

Diphenyl-bromthionaphtyl-essigsäure.



Bromiert man 1,7 g Diphenyl-thionaphtyl-essigsäure mit 1,6 g Brom nach der für die Darstellung der Diphenyl-dibromthienyl-essigsäure gegebenen Vorschrift, so erhält man in fast quantitativer Ausbeute eine nur monobromierte Säure. Sie krystallisiert aus Benzol in farblosen, rechtwinkligen Täfelchen, die bei 223—224° unter geringer Zersetzung schmelzen.

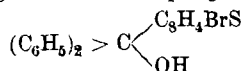
Sie löst sich leicht in Eisessig und Äthylalkohol, ziemlich leicht in Benzol und mässig in Chloroform. In konz. Schwefelsäure löst sie sich mit violettstichig-roter Farbe.

0,1688 g bei 90° getr. Subst. gaben 0,0930 BaSO₄
 C₂₂H₁₅BrO₂S Ber. S 7,58 Gef. S 7,57%

¹⁾ B. 53, 1551 (1920).

Das Bromatom steht wahrscheinlich im Thionaphtenrest und zwar in der 3-Stellung, wie auch das Thionaphten selbst nach *Komppa*¹⁾ zunächst ein 3-Brom-thionaphten liefert.

Diphenyl-bromthionaphtyl-carbinol.



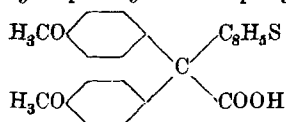
Die Entcarbonylierung der bromierten Säure geht viel leichter vor sich, als die der Diphenyl-thionaphtyl-essigsäure selbst. Die Ausführung war in beiden Fällen die gleiche. Das so in einer Ausbeute von 75% der Theorie erhaltene rohe Carbinol krystallisierte aus Ligroin in farblosen, mikroskopischen, linsenförmigen Täfelchen vom Schmelzpunkt 166—167°.

0,1798 vakuumtrockne Subst. gaben 0,1075 g BaSO₄

C₂₁H₁₅BrOS Ber. S 8,12 Gef. S 8,21%

Das Carbinol ist leicht löslich in Benzol und Chloroform, ziemlich löslich in Ligroin und Äther. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit violettstichig-roter Farbe.

4,4'-Dimethoxy-diphenyl-thionaphtyl-essigsäure.



Man versetzt eine Lösung von 2,9 g Anisilsäure und 1,7 g Thionaphten in 20 cm³ Eisessig mit dem gleichen Volumen einer Mischung von gleichen Gewichtsteilen konz. Schwefelsäure und Eisessig, lässt die so erhaltene, rötlich-violette Lösung 2 Tage lang stehen und verfährt im übrigen, wie bei der Kondensation von Benzilsäure und Thionaphten angegeben. Ausbeute: 90% der Theorie. Die erhaltene, aus Eisessig in farblosen, prismatischen Täfelchen krystallisierende Säure schmilzt bei 245—246° unter Zersetzung und Braunfärbung. Sie ist mässig löslich in Aceton, ziemlich schwer in Eisessig, sehr schwer in Äthylalkohol, Benzol oder Chloroform. In konz. Schwefelsäure löst sich die Säure mit violett-roter Farbe auf; in dünner Schicht erscheint die Lösung mehr violett.

0,1773 g Subst. (bei 100° getr.) gaben 0,1026 g BaSO₄.

C₂₄H₂₀O₄S Ber. S 7,93 Gef. S 7,95%

Was den Ort betrifft, an dem der Anisilsäurerest in die Molekel des Thionaphtens eingegriffen hat, so gelten die gleichen Erwägungen wie bei dem analogen Benzilsäurederivat.

Das Bariumsalz fällt als nahezu unlöslicher, weisser, amorpher Niederschlag aus, wenn eine sehr schwach ammoniakalische Lösung der Säure mit Bariumchlorid versetzt wird.

0,2254 g Subst. (bei 100° getr.) gaben 0,0558 g BaSO₄

(C₂₄H₁₈O₄S)₂Ba Ber. Ba 14,56 Gef. Ba 14,57%

¹⁾ J. pr. [2] 122, 322 (1929).

4,4'-Dimethoxy-diphenyl-thionaphtyl-essigsäure-methylester.

Ganz so wie die analoge Säure wurde auch die vorliegende in einen Methylester übergeführt. Ausbeute: 90% der Theorie. Rhombenförmige, farblose Täfelchen aus Methylalkohol. Smp. 166—167°.

Der Ester ist leicht löslich in Benzol oder Chloroform, auffallend schwer löslich in Methyl- oder Äthylalkohol.

0,1625 g Subst. (bei 100° getr.) gaben 0,0914 g BaSO₄
 C₂₅H₂₂O₄S Ber. S 7,67 Gef. S 7,73%

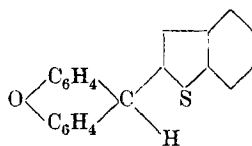
Die Entcarbonylierung der 4,4'-Dimethoxy-diphenyl-thionaphtyl-essigsäure mit Hilfe von konz. Schwefelsäure für sich allein oder in Mischung mit Eisessig gelang leider bisher nicht. Zwar wurde eine deutliche Kohlenoxydabspaltung beobachtet, doch fiel, als diese beendet war und die schwefelsaure Lösung in Wasser gegossen wurde, ein nur minimaler Niederschlag aus. Vermutlich war die Hauptmenge der Säure sulfoniert worden.

9-(Thionaphtyl)-xanthen.

Ein inniges Gemisch von 2 g Xanthydrol, 1,7 g Thionaphten und 3 g Phosphorpentoxyd wurde nach Zusatz von 5 cm³ Äther unter Rückfluss 2 Stunden lang erwärmt und sodann 2 Tage lang sich selbst überlassen. Nach dem Digerieren des Reaktionsgemisches mit kaltem Wasser wurde der hinterbleibende Rückstand (Ausbeute: 50% der Theorie) auf Ton getrocknet und aus Eisessig krystallisiert: Feine, farblose, seidenglänzende Nadeln vom Smp. 172—173°. Der Körper ist leicht löslich in Eisessig oder Chloroform, ziemlich leicht in Äthylalkohol und Benzol, dagegen ziemlich schwer in Äther. Mit reiner konz. Schwefelsäure gibt er eine gelbe Lösung von intensiv blau-grüner Fluoreszenz.

0,1634 g Subst. gaben 0,4820 g CO₂ und 0,0645 g H₂O
 C₂₁H₁₄OS Ber. C 80,21 H 4,49%
 Gef. „ 80,45 „ 4,42%

Obwohl ein experimenteller Beweis hinsichtlich der Eintrittsstelle des Xanthylrestes nicht geführt wurde, darf man mit Wahrscheinlichkeit der Verbindung die Formel



zuschreiben.

Freiburg (Schweiz), I. chem. Labor. der Universität.

Zur Biochemie der Tomatenfarbstoffe

von H. von Euler, P. Karrer, E. v. Krauss und O. Walker.

(17. XII. 30.)

In der vorliegenden Mitteilung berichten wir über den Beginn einer Versuchsreihe, durch die wir zu ermitteln suchen, welche Bedingungen zur Bildung von Carotinoiden in der Pflanze Voraussetzung sind. Als besonders geeignetes Objekt wählten wir zuerst die Tomate; an ihr wurde schon wiederholt die Abhängigkeit des Rotwerdens beim Reifungsprozess von äusseren Faktoren studiert, aber die Resultate verschiedener Autoren sind z. T. widersprechend.

*B. M. Duggar*¹⁾ stellte fest, dass das rote Pigment der Tomate in seiner Ausbildung durch Temperaturen von $+30^{\circ}\text{C}$ und darüber ganz oder teilweise behindert wird; die unter solchen Bedingungen gereiften Früchte sind gelb oder schwach gelborange gefärbt. Die Faktoren, welche die Rötung bedingen, werden jedoch bei höherer Temperatur nicht zerstört, da sich bei Rückkehr zu günstigeren Temperaturen nachträglich die rote Pigmentierung noch einstellt. Licht spielt nach *Duggar* beim Reifungsprozess keine Rolle, da dieser im Tageslicht, im Sonnenlicht und im Dunkeln gleich schnell erfolgt.

Im Gegensatz hierzu vertritt *Lubimenko*²⁾ die Meinung, dass Licht für den Beginn der Fruchtreife notwendig sei, während die weitere Entwicklung auch im Dunkeln erfolgen kann. Auch nach *Kath. H. Coward*³⁾ ist Licht für den Reifungsvorgang der Tomaten unentbehrlich, dagegen weder Sauerstoff noch Kohlendioxyd.

Unsere eigenen Versuche bestätigen zunächst im wesentlichen die Beobachtungen *B. M. Duggar*'s. Auch wir finden, dass grüne Tomaten⁴⁾ bei $20\text{--}21^{\circ}\text{C}$ den normalen Reifungsprozess durchmachen und dabei die schöne rote Farbe, die hauptsächlich durch ihren Lycopinreichtum bedingt ist, annehmen; der Vorgang verläuft etwas schneller als bei Zimmertemperatur von ca. 18° .

Dagegen wird das Bild ein vollkommen anderes, wenn im Reifungsraum eine konstante Temperatur von $+30^{\circ}\text{C}$ herrscht. In diesem Fall werden die grünen Tomaten nicht rot, sondern goldgelb und behalten diese Färbung so lange, als sie der erwähnten Temperatur ausgesetzt sind. Die Gelbfärbung erscheint hier etwas früher als die Rotfärbung der Früchte, die im Thermostaten bei

¹⁾ Washington University Studies I. 1913, S. 22—45; Bot. Centralblatt 131, 14 (1916).

²⁾ C. r. 147, 1326 (1909).

³⁾ Bot. C. 146, 41 (1924); Biochem. J. 17, 134—144 (1923).

⁴⁾ Zu den Versuchen dienten in allen Fällen stark ergrünte, unmittelbar vor dem Beginn der Rötung stehende Früchte.

+ 20° liegen. Bringt man die gelb gewordenen Tomaten aus der Kammer mit Temperatur + 30° C in eine solche von + 20° C, so werden sie nachträglich auch noch rot.

In Thermostaten von + 37° nehmen grüne Tomaten weder eine gelbe noch eine rote Färbung an; bei längerer Lagerung erfolgt Schrumpfung und Fäulnis.

Die spektroskopische Untersuchung der Farbstoffe in den gelben Tomatenfrüchten, die durch den Reifungsvorgang bei + 30° C erhalten worden waren, führte zu dem Ergebnis, dass sie neben einem gelben, alkalilöslichen Farbstoff, der die Hauptmenge der ganzen Pigmentmischung darstellt¹⁾ und wohl zu den Flavonen oder Flavonolen gehört, in sehr geringer Menge Carotin und Xanthophyll enthalten (ca. 0,2 g Carotin und 0,038 g Xanthophyll pro 1 kg Trockensubstanz), dagegen nur spektroskopisch eben noch nachweisbare Spuren Lycopin. Carotin und Xanthophyll findet man bereits in der grünen Tomate vor, wo sie, wie überall im Pflanzenreich, das Chlorophyll begleiten und mit diesem der Menge nach in einem konstanten Verhältnis zu stehen scheinen²⁾. Beim Reifungsprozess der Tomaten bei + 30° bleiben diese beiden Carotinoide in den Früchten erhalten. Die gelbe Pigmentierung der Epidermis, die an letzteren auftritt, rührt aber nicht von Carotinoiden her, sondern von jenem gelben Farbstoff, der vermutlich der Flavongruppe angehört. Die Reifungstemperatur von + 30° ist also für die Lycopinbildung, der die ausgereifte, gewöhnliche Tomate ihre rote Farbe im wesentlichen verdankt, zu hoch. Dies wird am leichtesten verständlich, wenn der Prozess der Lycopinbildung ein enzymatischer ist, für den der optimale Temperaturbereich mit + 30° C bereits überschritten ist.

Am Entstehen der Carotinoide im Pflanzenreich scheinen thermolabile Enzyme beteiligt zu sein. Diese Ergebnisse werden durch Beobachtungen an einer gelben Tomatensorte ergänzt. Bekanntlich kultiviert man insbesondere in südlichen Ländern, neuerdings aber auch in der Schweiz, gelbe Tomatenvarietäten (z. B. „Golden Queen“), deren Früchte niemals rote Färbung annehmen, sondern stets gelb bleiben. Bei der Untersuchung derselben konnten G. und F. Tobler³⁾ seiner Zeit feststellen, dass sie für gewöhnlich kein Lycopin enthalten; dieser Schluss stützte sich allerdings nur auf eine mikroskopische Untersuchung des Gewebes. Doch ist er zutreffend, da die genaue

¹⁾ Gertrud und Friedrich Tobler, Ber. d. deutsch. bot. Ges. **30**, 36 (1912), machten zuerst darauf aufmerksam, dass bei purpurroten Tomaten die Wand der Epidermis mit einem gelben Farbstoff imprägniert ist, der mit dem im Fruchtfleisch enthaltenen Lycopin nicht identisch ist.

²⁾ Über Assimilation von Fruchthäuten vgl. z. B. Willstätter und Stoll, Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure. Berlin 1918, S. 105.

³⁾ Ber. d. deutsch. bot. Ges. **30**, 36 (1912).

spektroskopische Untersuchung der Extrakte solcher gelber Früchte ergeben hat, dass sie vollständig Lycopin-frei sind. Die gelbe Pigmentierung der Epidermis wird auch hier im wesentlichen durch einen alkalilöslichen, nicht zur Carotinreihe gehörenden Farbstoff bedingt; daneben treten aber wieder Carotin und Xanthophyll auf, die mit dem Chlorophyllgehalt der grünen Frucht in Beziehung zu setzen sind.

Im weiteren prüften wir die Frage, ob bei der Synthese des Lycopins in der Tomate Licht eine Rolle spielt. Dies scheint nicht der Fall zu sein, da sich unreife Früchte sowohl im Dunkeln wie im diffusen Tageslicht und vor einer 100 Watt *Philips*-Lampe bei ähnlicher Temperatur normal röteten. Zwar war die Rotfärbung der Früchte im Belichtungsversuch etwas intensiver (vgl. experimentellen Teil), doch dürfte dies mit der in diesem Fall 2—4° C höheren Reifungstemperatur zusammen hängen. Qualitativ verliefen Licht- und Dunkelversuche durchaus analog.

Experimenteller Teil.

Es ist bei diesen Versuchen allgemein darauf zu achten, dass die angewendeten Früchte alle unter möglichst gleichartigen Bedingungen aufgewachsen sind. Von den frisch gepflückten Tomaten wurden alle diejenigen ausgeschieden, die auch nur Spuren einer beginnenden Rötung zeigten. Weiterhin wurde stets darauf geachtet, dass die für die Versuche verwendeten Früchte eine möglichst gleichartige Grünfärbung, sowie annähernd gleiche Grösse aufwiesen. Einige Früchte wurden probeweise aufgeschnitten: die Kerne waren bereits vollständig ausgebildet, das Fruchtfleisch zeigte noch keinerlei Rötung. Natürlich ist damit nicht ausgeschlossen, dass einzelne Früchte in der Reife doch bereits etwas weiter fortgeschritten waren, da man den Grad der Reife den Tomaten äusserlich oft nicht genau ansehen kann. Das erklärt auch das raschere Nachreifen einzelner Früchte bei sonst gleichen Bedingungen.

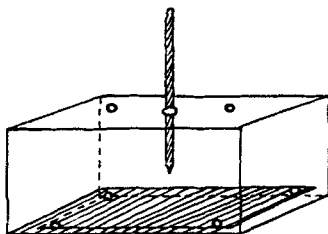


Fig. 1.

Temperatur. In einer Glaswanne wurde ein vom Boden ca. 2 cm abstehendes weitmaschiges Drahtnetz angebracht. Auf dieses haben wir die frisch gepflückten Tomaten gelegt. Damit erreichte

man, dass die Tomaten ringsum von Luft umgeben waren und weniger leicht faulen, als wenn sie direkt auf dem Boden des Gefäßes aufliegen. Die Glaswanne wurde mit einem Glasdeckel bedeckt, in welchen drei Öffnungen eingebohrt wurden, zwei um den Gasaustausch zu erleichtern, die dritte für das Thermometer. Dieses Gefäß brachten wir dann in einen mit Wasser gefüllten Thermostaten. Diese Versuchsanordnung erlaubte die Temperatur hinreichend konstant zu halten.

Es wurden Tomaten bei 20°, 30° und 37° C reifen gelassen. Die Tomaten aller drei Versuche stammten vom selben Standort und waren zur gleichen Zeit (16. IX. 1930) gepflückt. Die Versuche bei 20° und 30° C wurden etwas später mit Tomaten anderer Provenienz wiederholt. (Gepflückt am 30. IX. 1930). Die Temperaturen kamen dreimal täglich, morgens, mittags und abends zur Ablesung.

1. Versuch: a) Mittlere Temperatur 20° C.

Tag	mittl. Tages- temperatur	grüne Früchte	Pigmentierung	
			beginnende	vollständige (rot)
1	20,5	5	—	—
2	19,5	5	—	—
3	20,4	4	1	—
4	20,7	4	1	—
5	19,7	4	1	—
6	?	3	2	—
7	19,3	2	3	—
8	19,4	1	3	1
9	21,1	—	3	2
10	19,7	—	3	2
11	20,7	—	3	2
12	19,5	—	2	3
13	20,0	—	1	4
14	?	—	—	5

b) Mittlere Temperatur 20,2° C.

Tag	mittl. Tages- temperatur	grüne Früchte	Pigmentierung	
			beginnende	vollständige (rot)
1	20,0	8	—	—
2	20,2	8	—	—
3	19,8	4	4	—
4	18,0	3	5	—
5	21,0	2	6	—
6	20,0	2	5	1
7	22,0	1	5	2
8	20,0	1	4	3
9	20,0	1	4	3
10	21,0	—	3	5
11	20,2	—	2	6
12	20,2	—	—	8

2. Versuch: a) Mittlere Temperatur 29,7° C.

Tag	mittl. Tages- temperatur	grüne Früchte	Pigmentierung	
			beginnende	vollständige (gelb)
1	28,3	5	—	—
2	29,3	5	—	—
3	29,7	2	3	—
4	30,0	2	3	—
5	29,7	1	4	—
6	?	1	4	—
7	29,0	1	3	1
8	28,8	1	2	2
9	32,0	1	1	3
10	30,0	1	1	3
11	29,9	—	1	4
12	29,4	—	—	5

b) Mittlere Temperatur 29,6° C.

Tag	mittl. Tages- temperatur	grüne Früchte	Pigmentierung	
			beginnende	vollständige (gelb)
1	30,0	8	—	—
2	30,0	8	—	—
3	29,4	6	2	—
4	28,9	6	2	—
5	29,0	5	2	1
6	29,0	3	3	2
7	29,2	1	4	3
8	29,2	1	3	4
9	29,0	1	3	4
10	30,0	—	4	4
11	30,2	—	2	6
12	30,3	—		8 (2 faule)

3. Versuch: Mittlere Temperatur 37,0° C.

Tag	mittl. Tages- temperatur	grüne Früchte	Pigmentierung	
			beginnende	vollständige
1	32,5	5	—	—
2	36,9	5	—	—
3	37,0	5	—	—
4	36,4	5	—	—
5	37,0	5	—	—
6	37,6	5	teilweise Verfärbung	
7	?	5		
8	37,0	4	1	faul "
9	36,75	4	1	„
10	37,25	3	2	„
11	37,5	2	3	„
12	37,0	2	3	„
13	37,0	1	4	„
14	?	1	4	„

Bei Versuch 1 begann die Pigmentierung der Früchte verhältnismässig spät, aber nach 14 Tagen zeigten alle 5 resp. 8 Früchte gleichmässige, leuchtendrote Pigmentierung, wie wir sie bei den an der Pflanze ausgereiften Früchten beobachten.

Bei Versuch 2 (mittlere Temperatur 30° C) dagegen hatte es den Anschein, als ob die Früchte zunächst intensiver gefärbt würden als bei 1. Nach einigen Tagen trat dann ein Stillstand in der Pigmentbildung ein und nach 14 Tagen zeigten die Früchte anstatt der üblichen Rotfärbung eine schöne goldgelbe bis orangegelbe Farbe. Dieser Unterschied in der Färbung war nicht nur äusserlich, sondern auch im Innern der Frucht deutlich zu erkennen. Die „gelben“ Tomaten aus Versuch 2 wurden nach Abbruch des Versuchs noch einige Tage bei normaler Zimmertemperatur belassen (ca. 20° C). Es trat nach sechs Tagen eine erhebliche Verschiebung des Farbtons nach rot hin ein, jedoch blieben diese Tomaten eher gelblichrot, nicht so intensiv rot wie die Früchte aus Versuch 1, gefärbt.

Bei Versuch 3 (mittlere Temperatur 37° C) war von Anfang an keine Pigmentierung zu beobachten, vielmehr nahmen die Früchte schon nach wenigen Tagen eine schmutziggrüne Färbung an und zum Schluss gingen sie unter starkem Schrumpfen in Fäulnis über.

Licht.

Um den Einfluss des Lichts auf das Nachreifen der Tomaten zu studieren, haben wir die grünen Tomaten verschiedenen Lichtquellen ausgesetzt. Die Früchte waren von demselben Standort und gleichzeitig, am 22. IX. 1930, gepflückt.

4. Versuch: 6 Tomaten wurden mit einer 100 Watt-Philips-Lampe während der ganzen Versuchsdauer belichtet. Die Lichtstärke dieser Lampe ist 160—180 HK in 1 m Distanz, somit rund 700 HK in 50 cm Entfernung, was ungefähr der Gesamtlichtstärke der Sonne in Zürich entsprechen würde. Um anderweitige Lichteinflüsse auszuschalten, wurden die Tomaten in einem schwarzen Kartonzylinder belichtet.

Mittlere Versuchstemperatur: 20,7° C.

Tag	mittl. Tages- temperatur	grüne Früchte	Pigmentierung	
			beginnende	vollständige
1	21,0	6	—	—
2	20,7	4	2	—
3	21,0	3	2	1
4	20,8	3	2	1
5	20,2	2	2	2
6	20,5	2	2	2
7	20,7	1	2	3
8	20,8	1	1	4
9	20,5	—	2	4

Gegen das Ende des Versuchs zeigten einzelne Früchte eine leichte Schrumpfung.

5. Versuch: 6 Tomaten wurden mit einer *Philips*-Tageslichtlampe (Blauglas) von 100 Watt belichtet. Die Lichtstärke dieser Lampe beträgt ca. 100 HK in 1 m Distanz, somit rund 700 HK in 38,4 cm Distanz.

Mittlere Versuchstemperatur: 22,5° C.

Tag	mittl. Tages- temperatur	grüne Früchte	Pigmentierung	
			beginnende	vollständige
1	23,0	6	—	—
2	22,8	6	—	—
3	23,0	3	3	—
4	22,6	2	3	1
5	23,2	1	3	2
6	22,0	—	3	3
7	?	—	3	3
8	21,8	—	1	5
9	22,1	—	1	5

Gegen das Ende des Versuchs zeigten einzelne Früchte eine leichte Schrumpfung.

6. Versuch: Wir liessen die Früchte im Laboratorium unter gewöhnlichem, diffusem Tageslicht nachreifen.

Mittlere Versuchstemperatur: 18,1° C.

Tag	mittl. Tages- temperatur	grüne Früchte	Pigmentierung	
			beginnende	vollständige
1	18,0	6	—	—
2	18,5	4	2	—
3	18,3	3	3	—
4	18,5	3	2	1
5	18,0	3	1	2
6	17,8	3	—	3
7	?	2	1	3
8	17,8	2	1	3
9	18,2	2	—	4

7. Versuch: Wir liessen die Tomaten im Dunkeln nachreifen.

Mittlere Versuchstemperatur: 18,1° C.

Tag	mittl. Tages- temperatur	grüne Früchte	Pigmentierung	
			beginnende	vollständige
1	18,0	6	—	—
2	18,5	4	2	—
3	18,3	3	3	—
4	18,5	3	3	—
5	18,0	3	2	1
6	18,0	2	2	2
7	?	2	2	2
8	17,8	2	1	3
9	18,2	2	1	3

Untersuchung des Farbstoffs der bei 30° nachgereiften Tomaten.

Die abweichende Gelbfärbung der bei 30° nachgereiften Tomaten (Versuch 2) veranlasste uns, diesen Versuch in grösserem Masstab zu wiederholen, um die Farbstoffe dieser gelben Tomaten untersuchen zu können.

In einem grossen Kasten wurden 150 Tomaten (ca. 10 kg) bei 30° ausgereift. Als Heizung dienten 6 elektrische Birnen, die eine relativ feine Regulierung der Temperatur ermöglichten. Nach 12 Tagen waren 10 faul, 10 noch völlig grün, so dass 130 meist schön gelborange gefärbte Tomaten (ca. 9 kg) für die weitere Untersuchung zur Verfügung standen. Die Früchte wurden durch die Fruchtpresse getrieben und die erhaltene Tomatenpüree mit Alkohol entwässert, wobei sich der Alkohol etwas gelb färbte. Das so behandelte Tomatenpulver haben wir scharf getrocknet, staubfein gemahlen und (120 g) mit Schwefelkohlenstoff extrahiert.

Der Schwefelkohlenstoff wurde abgedampft, der Rückstand in Petroläther aufgenommen und dieser zur Abscheidung des Xanthophylls mit Methylalkohol ausgezogen. Im Petroläther blieben Carotin und allfällig vorhandenes Lycopin. Die spektroskopische Untersuchung beider Lösungen zeigte, dass Lycopin nur spurenweise vorhanden, Carotin dagegen weitaus vorherrschend ist. Xanthophyll ist ebenfalls anwesend.

Eine kolorimetrische Bestimmung der Carotin- und Xanthophylllösung gab folgendes Resultat:

Carotin (incl. etwas Lycopin): 0,233 g in 1 kg Trockensubstanz.

Xanthophyll: 0,038 g in 1 kg Trockensubstanz.

Da das verbleibende Tomatenmehl nach der Schwefelkohlenstoffextraktion noch gelb gefärbt war, wurde es zunächst mit absolutem Alkohol und hernach mit schwefelsäurehaltigem Alkohol (2,5 cm³ H₂SO₄ in 100 cm³ Alkohol) extrahiert. Der erhaltene Extrakt war dunkelbraunrot. Durch Zusatz von Wasser wurde der Farbstoff in Äther übergeführt, dieser abgedampft und der Rückstand aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Nach längerem Stehen schied sich eine dunkelbraune Masse ab, die sich bei weiterem Umkrystallisieren nicht veränderte. Es wurden nun sämtliche alkoholischen Mutterlaugen zur Trockene eingedampft und der Rückstand, sowie die oben genannte braune Masse in wässrigem Alkali gelöst. Auf Zusatz von Salzsäure fiel ein dunkelrotbrauner, flockiger Niederschlag aus, den wir abfiltrierten und in absolutem Alkohol lösten. Aus der alkoholischen Lösung schied sich auf Zusatz von Wasser eine braune, schmierige Masse ab, die vorläufig nicht weiter verarbeitet wurde. Sie dürfte nach allem identisch sein mit dem aus den tropischen Golden Queen-Tomaten auf gleiche Art isolierten Farbstoff.

Über die Farbstoffe der gelben „Golden Queen“ Tomate.

Zirka 120 kg Tomaten wurden geschält. Das Fruchtfleisch war nur so schwach gelb gefärbt, dass auf eine Verarbeitung desselben verzichtet werden konnte. Die Schalen wurden durch eine Fruchtpresse getrieben, in Alkohol eingelegt, wobei sich letzterer sofort gelb färbte, ausgepresst und nochmals mit Alkohol behandelt und gepresst. Dann breiteten wir die Masse zuerst auf Filtrierpapier bei Zimmertemperatur aus, trockneten sie hierauf bei 40—50° und pulverisierten sie schliesslich fein. Ausbeute 140 g. Dieses Schalenpulver wurde im *Soxhlet* mit Schwefelkohlenstoff extrahiert. Schon nach kurzer Zeit war die Extraktion beendet, der Schwefelkohlenstoff hellorange, das Pflanzenpulver immer noch stark gelb gefärbt. Der Extrakt hinterliess nach dem Verdunsten des Lösungsmittels ein orange gefärbtes Fett, das stark nach Carotten roch. Dieses wurde in 70 cm³ Petroläther gelöst und mehrmals mit je 50 cm³ 90-proz. Methylalkohol ausgeschüttelt.

Die vereinigten hellgelb gefärbten Methylalkoholauszüge schüttelten wir nach der Filtration mit 150 cm³ Petroläther und vereinigten diese Petrolätherlösung mit der ersten. Sowohl der Petroläther wie der Schwefelkohlenstoffextrakt wurden im Vakuum zur Trockene verdampft und die Rückstände wieder in Schwefelkohlenstoff gelöst.

Im Gitterspektrographen zeigte sich in der aus dem Petroläther gewonnenen Lösung scharf das Absorptionsspektrum des Carotins und in der aus Methylalkohol gewonnenen dasjenige des Xanthophylls. Von Lycopin konnte keine Spur gefunden werden.

Die quantitative kolorimetrische Bestimmung ergab: 0,021 g Carotin und 0,0053 g Xanthophyll pro 1 kg getrocknete Tomatenschalen.

Das noch stark orange gefärbte Pflanzenpulver wurde nach der Schwefelkohlenstoffbehandlung in gleicher Weise weiter verarbeitet, wie dies weiter oben für das Tomatenmaterial aus gelben, bei 30° gereiften Früchten beschrieben ist. Der gelbe, alkalilösliche Farbstoff liess sich aber auch hier noch nicht rein abscheiden.

Stockholm und Zürich, Chemische Institute der Universitäten.

Sur la désagrégation des protides par les amides.

Désagrégation de la caséine dans l'acétamide

par E. Cherbuliez et G. de Mandrot.

(22. XII. 30.)

I. INTRODUCTION.

L'étude de la désagrégation hydrolytique des matières protéiques a conduit à deux constatations très générales: les protides donnent par hydrolyse essentiellement des acides aminés; dans la molécule primitive, le lien peptique, —CO—NH— , résultant de la formation d'une fonction amide d'acyle entre le groupe amino d'une première et le groupe carboxyle d'une seconde molécule d'amino-acide, joue un rôle prépondérant. Ces constatations sont loin d'avoir résolu le problème de la constitution des matières protéiques. La question de l'existence de chaînes ouvertes ou fermées dans la molécule primitive, celle du rôle éventuel de fonctions éther-sel dans leur structure générale, ne sont pas encore tranchées. Il se pose finalement un problème extrêmement important au sujet de la grandeur de la molécule des matières protéiques. Ce problème est actuellement en discussion pour de nombreux principes immédiats des règnes animal et végétal, tels que les hydrates de carbone ou le caoutchouc; ce débat ne saurait être tranché par des arguments d'ordre physique; en particulier, on ne peut tirer des conclusions absolues des déterminations de «cellules élémentaires» par l'étude aux rayons *Roentgen*. Les arguments chimiques doivent jouer un rôle déterminant dans cette question.

Dans cet ordre d'idées, il nous a semblé utile de chercher à réaliser la désagrégation des protides par une voie nouvelle, tout-à-fait différente de l'hydrolyse. Les efforts faits dans cette direction sont nombreux. Ainsi *Troensgaard*¹⁾ a obtenu des résultats très intéressants par l'étude de la réduction des protides par l'hydrogène naissant, après acétylation. Au lieu d'obtenir avant tout des fragments à chaîne ouverte (comme par l'hydrolyse), on aboutit à un mélange dans lequel les dérivés hétérocycliques sont prédominants. Mais la suite de réactions adoptée ne permet guère de tirer des conclusions quant à la grandeur de la molécule primitive.

¹⁾ Z. physiol. Ch. 112, 86 (1920); 127, 137 (1923) et d'autres travaux dans ce même journal.

Nous nous sommes proposé de tenter une «dép polymérisation»¹⁾ dans des conditions dans lesquelles une action chimique de tout réactif devait être évitée autant que possible; l'étude des produits de dép polymérisation devait montrer si ces derniers présentaient des caractères chimiques nouveaux, différents de ceux de la matière primitive, ou non. Dans le premier cas, on pourra conclure à une différence essentielle dans la constitution de la matière première et de ses produits de dép polymérisation, et écarter l'hypothèse d'une simple association; dans le second cas, si les différences se limitaient à ce qui devait résulter du changement de grandeur des molécules lors du passage d'une molécule petite à un produit d'association de dimensions considérables, l'hypothèse d'une association de molécules sans intervention de valences principales devenait plus probable.

La transformation de la molécule protéique en fragments plus petits, sans intervention d'un agent chimique, a été tentée par l'action de la chaleur. *Pictet* et *Cramer*²⁾ ont appliqué à un protide, l'ovalbumine, le procédé de distillation dans le vide qui avait été, dans les mains de *Pictet*, si fertile en résultats pour la chimie de la houille et des hydrates de carbone. Ces auteurs ont constaté qu'il se produisait une décomposition tellement profonde, dans ces conditions, que l'étude des produits obtenus ne fournit guère de données nouvelles pour le problème que nous discutons. Reprenant un mode opératoire que *Pictet* avait introduit dans l'étude de l'amidon, *Shibata*³⁾ a soumis des matières protéiques en solution glycérinée à l'action de la chaleur. Par une chauffe de 10 heures à 180—190°, il a pu transformer par exemple la caséine avec un bon rendement en un mélange de substances cristallines solubles dans des dissolvants organiques, présentant un poids moléculaire faible. Ces produits de désagrégation ne donnent plus la réaction du biuret, mais donnent encore celle des groupes carbonyle; comme ils ne sont formés ni de peptides à chaînes ouvertes ni d'acides-amino, l'auteur admet qu'il s'agit d'un mélange de dicéto-pipérazines. Comme d'autre part, par une chauffe dans le même véhicule, à des températures plus basses, les produits de cette désagrégation peuvent être retransformés en produits présentant une solubilité colloïdale dans l'eau et donnant

¹⁾ Ce terme de «dép polymérisation» n'est pas tout à fait exact. Il ne s'agit pas de la transformation d'une grande molécule en fragments tous identiques entre eux, comme c'est le cas par exemple dans la transformation du poly-oxy méthylène en aldéhyde formique; la transformation visée dans notre cas devra aboutir à des fragments plus petits que la molécule primitive, de grandeur variable; ces fragments ne seront pas identiques entre eux et n'appartiendront même pas nécessairement au même type de corps. Pour abréger, nous nous servirons néanmoins du terme de dép polymérisation dans le sens que nous venons d'indiquer.

²⁾ *Helv.* **2**, 188 (1919)

³⁾ *Acta phytochim.* **2**, 193 (1927), cité d'après *C.* **1927**, II, 2199.

de nouveau la réaction du biuret, *Shibata* considère ces corps comme produits par une simple dépolymérisation de la matière protéique primitive, et il voit dans cette «dépolymérisation» réversible une preuve de ce que certains protides tels que la caséine sont formés par l'association de molécules plus petites.

La formation des dérivés de *Shibata* exige l'action très prolongée d'une température assez élevée; la dégradation s'accompagne d'une perte appréciable d'azote sous forme d'ammoniac; dans certains cas, comme celui de la kératine, il y a aussi départ de soufre sous forme de combinaison organique. La réaction étudiée par cet auteur semble dès lors s'accompagner d'une décomposition très nette, ce qui infirme évidemment les conclusions qu'on pourrait tirer de ses résultats en ce qui concerne le problème de la grandeur de la molécule protéique.

Une classe de corps dont l'action désintégrante sur certaines matières protéiques est très remarquable est celle des phénols. Les scléroprotéines notamment, comme l'a montré *Herzog*¹⁾, sont désagrégées par ces agents avec production de corps de poids moléculaire faible. Nous n'avons cependant pas pu trouver d'indication sur l'étude chimique des produits de désagrégation, annoncée par cet auteur. Il est cependant très probable qu'il s'agit ici encore d'un clivage de chaînes polypeptiques. Tout récemment, *Abderhalden* et *Heumann*²⁾ ont montré l'instabilité de polypeptides en solution résorcinique. L'action des phénols semble d'ailleurs être particulièrement marquée précisément dans le groupe des scléroprotéines; ces corps, tout à fait insolubles dans tous les dissolvants, se distinguent très nettement des autres protides, et il serait imprudent de conclure des scléroprotéines aux autres matières protéiques.

La molécule protéique est caractérisée par la prédominance du groupement amide d'acyle, —CO—NH— . Comme, d'une manière générale, des corps à fonctions identiques possèdent une solubilité réciproque élevée, on pouvait espérer trouver dans les amides de bons dissolvants des protides. Les dicéto-pipérazines sont en effet facilement solubles dans l'acétamide à chaud. Ce raisonnement a conduit, il y a de cela déjà longtemps, *Ostromyslensky*³⁾ à la constatation que des amides telles que la formamide ou l'acétamide avaient un pouvoir dissolvant remarquable pour les produits d'hydrolyse partielle des protides, les peptones, tandis que l'albumine y était insoluble. Mais une étude systématique du comportement des protides vis-à-vis des dissolvants de cette espèce ne semble pas avoir été faite.

¹⁾ Z. physiol. Ch. **134**, 296 (1924); Helv. **11**, 529 (1928).

²⁾ B. **63**, 1945 (1930).

³⁾ J. pr. [2] **76**, 267 (1907).

Un examen rapide montre que les protides, insolubles dans les amides aux basses températures, y sont facilement désagregés à température plus élevée. Lorsqu'on suspend de la caséine dans de la formamide ou de l'acétamide, on n'observe, à la température du bain-marie, qu'un gonflement sans dissolution. Mais lorsqu'on porte ces mélanges à des températures de 150°, la suspension gélatineuse devient assez rapidement fluide et finit par se transformer en une solution parfaitement limpide. Ces deux amides ne sont pas les seules à présenter cette réaction; l'urée fondue, par exemple, maintenue à 140°, dissout également très bien les matières protéiques les plus variées.

Ce pouvoir désagrégeant des amides varie naturellement d'une amide à l'autre, aussi bien que d'une matière protéique à l'autre. L'acétamide se montre nettement plus efficace que la formamide, et l'urée de son côté a une action encore bien plus rapide que l'acétamide, bien que l'instabilité de l'urée aux températures élevées ne permet guère de dépasser 140° à 150° avec cette dernière. Quant aux protides, ce sont surtout les scléroprotéines qui montrent une résistance particulière à la désagregation par les amides. Ainsi, ces corps se différencient une fois de plus des autres matières protéiques. Dans le tableau suivant nous résumons des observations faites avec quelques représentants des scléroprotéines en présence d'acétamide à 200° et d'urée à 140°¹⁾.

Solubilités de scléroprotéines dans les amides.

	Acétamide 200°	Urée 140°
Fibroïne	28% après ½ h.	soluble
Kératine laine de chien	difficilement solubilisée, avec décomposition visible	„
Kératine corne de bœuf .	difficilement solubilisée, avec décomposition visible	„
Elastine de bœuf . . .	insoluble	insoluble

Ces résultats nous paraissent intéressants, surtout lorsqu'on les compare aux conceptions développées notamment par *Brill* et *Herzog*²⁾ au sujet de la fibroïne de la soie. Examinées aux rayons X, les fibroïnes des différents vers à soie présentent toutes la même structure cristalline qui doit s'interpréter par la présence d'une cellule élémentaire de dimensions très faibles, correspondant à un

¹⁾ Voir *E. Cherbuliez* et *S. Ariel*, Arch. gen. [5] 11, suppl., 27 (1929).

²⁾ *R. O. Herzog* et *W. Jancke*, Naturwissensch. 9, 288 (1921); *R. Brill*, A. 434, 204 (1923)

poids moléculaire de quelques centaines d'unités au maximum. Par traitement avec des phénols, on peut obtenir des solutions dans lesquelles la cryoscopie ou l'étude de l'équilibre de diffusion permet de constater la présence de petites molécules, toujours du même ordre de grandeur. On est donc conduit à admettre l'existence dans la fibroïne, et à raison de plus de 50 %, d'une fraction cristalline, de poids moléculaire d'environ 320, donnant à l'hydrolyse des amino-acides: comme il s'agit d'une substance neutre, cela ne pourrait guère être qu'une dicéto-pipérazine. Il est d'autant plus surprenant de constater la résistance de la fibroïne à l'acétamide à 200° que les dicéto-pipérazines sont assez solubles, à chaud, dans l'acétamide. Cette résistance est mise en évidence non seulement par le chiffre indiqué pour la fraction dissoute après une chauffe d'une demi-heure, mais encore par le fait qu'après ce premier traitement à l'acétamide, le résidu est devenu pratiquement insoluble dans ce dissolvant. Cette faible «solubilité» n'est guère compatible avec l'hypothèse que nous venons de rappeler, de la présence de plus de 50 % de dicéto-pipérazines simples dans la fibroïne.

Pour une étude systématique de l'action désagrégeante des amides sur les protides, dont nous publions ici les premiers résultats, nous nous sommes adressé à la caséine d'un côté, à l'acétamide de l'autre. Actuellement on ne peut plus considérer la caséine comme un corps homogène¹⁾, mais c'est une matière première qu'il est facile de se procurer dans un état de pureté très grand, c'est-à-dire avec des propriétés très constantes, et sous une forme très finement divisée.

Ce dernier point a une certaine importance au point de vue des manipulations: une division fine est indispensable pour l'obtention d'une suspension parfaitement homogène du produit dans le dissolvant choisi, homogénéité nécessaire pour une dissolution rapide. Quant au choix du dissolvant, il s'est porté sur l'acétamide à cause de sa parfaite stabilité; aux températures nécessaires pour obtenir une dissolution, la formamide commence déjà à se décomposer un peu; et l'urée, malgré son pouvoir dispersif considérable, subit, dès qu'on a dépassé son point de fusion, au cours d'une chauffe à 140° prolongée par exemple une demi-heure, une décomposition que le dégagement d'ammoniac dénonce très nettement. L'emploi de ces deux dissolvants aurait pu entraîner une ammoniacolyse du protide.

II. TECHNIQUE DE LA DÉSAGRÉGATION.

a) *Produits originels.*

L'acétamide du commerce est un produit assez impur, à réaction acide, et souillé de corps qui lui confèrent son odeur désagréable

¹⁾ Voir p. ex., K. Linderström-Lang, Compt. rend. Lab. Carlsberg 17, 1 (1929).

habituelle. Il est essentiel de travailler avec un produit pur, exempt notamment d'humidité et d'acidité qui auraient pu entraîner l'une et l'autre des transformations profondes des protides aux températures mises en œuvre. Nous avons eu recours d'abord à la recristallisation à laquelle l'acétone se prête très bien comme dissolvant. Mais cette opération ne conduit pas toujours à un produit neutre et sec, d'autant plus que l'acétamide est assez hygroscopique et qu'elle reprend très facilement de l'humidité lors des manipulations de filtration et de lavage des cristaux. La méthode la plus pratique consiste à distiller 2 ou 3 fois dans le vide le produit commercial recristallisé dans l'acétone ou au moins lavé à l'acétone. Le produit est distillé dans un ballon *Claisen*, dans le vide de la trompe à eau, par exemple à 120° sous 13 mm. de mercure. On rejette la première fraction; dès que la température des vapeurs est devenue constante, on change de récipient et reçoit le produit dans un second ballon *Claisen*, de manière à éviter tout transvasage. On arrête avant que la totalité du produit n'ait passé. La seconde distillation est conduite comme la première. Si le produit obtenu alors n'est pas tout à fait neutre (essai d'un fragment sur du papier tournesol), une troisième distillation conduira au résultat désiré. Si la première distillation d'une acétamide recristallisée dans de l'acétone et séchée dans le vide sur le chlorure de calcium est conduite très doucement, on obtient parfois un produit neutre à la première distillation. Il est indispensable d'éviter tout contact des vapeurs d'acétamide avec du caoutchouc; il faut employer des bouchons de liège ou protéger les bouchons en caoutchouc par des rondelles de liège. Le produit pur est conservé dans le ballon dans lequel il a été reçu.

Quant à la caséine, nous avons employé le produit commercial de caséine pure préparée selon *Hammarsten*, qui possède une composition et des propriétés très constantes. Le produit (des maisons *Kahlbaum* et *Hoffmann-La Roche*) a été séché à poids constant à 80° et conservé sur de l'anhydride phosphorique.

b) Désagrégation.

Dans un ballon à col large, on verse l'acétamide pure fondue (point de fusion: 83°). Le ballon, rempli tout au plus à moitié, est placé dans un bain d'huile chauffé à 100°—110°. On introduit alors la caséine par petites portions et en remuant constamment. On obtient ainsi une masse qui devient très rapidement visqueuse. Il est facile d'obtenir une suspension homogène de caséine dans l'acétamide dans la proportion de 1 : 5. Lorsque toute la caséine est introduite, on élève graduellement la température du bain en continuant l'agitation. Vers 150° (température du bain) la masse commence à devenir fluide et à se clarifier; à 160°—170° le mélange

est parfaitement liquide et transparent. À ce moment le mélange est encore neutre au tournesol. À 180°—190° commence un léger dégagement d'ammoniac, tandis que la solution devient acide; en même temps, la solution se colore peu à peu en brun. Lorsqu'on maintient la température à 200°, la coloration devient toujours plus foncée, tandis que le dégagement d'ammoniac cesse au bout de quelques minutes.

Pour retirer les produits de la réaction, on peut épuiser la masse solidifiée et concassée, à l'éther, au *Soxhlet*. L'acétamide est entraînée peu à peu, tandis que la caséine transformée ne se dissout pas du tout. Le poids du résidu est sensiblement égal à celui de la caséine mis en œuvre. Cette opération est cependant très longue (15 jours), de sorte que ce mode de faire ne saurait s'appliquer qu'à de petites quantités de substance.

On peut provoquer la précipitation d'une partie des produits en versant la masse fondue dans beaucoup d'acétone. Mais les produits de désagrégation, tout à fait insolubles dans l'acétone pure, s'y dissolvent assez facilement en présence d'acétamide, de sorte que leur précipitation est très incomplète. Nous avons eu recours alors à l'élimination préalable de la majeure partie de l'acétamide par distillation dans un vide très poussé. Sous une pression de 1 mm., on peut distiller l'acétamide dans un bain dont la température oscille entre 100° et 110°. Dans ces conditions, on en peut distiller 300 gr. en 2 à 3 heures. L'opération doit être faite dans un ballon à distiller spécial, dans lequel le tube d'abduction des vapeurs est remplacé par une saucisse de volume convenable. Par un refroidissement à l'eau courante, il faut avoir soin de condenser dans la saucisse toute l'acétamide qui passe, de manière à éviter une obstruction de la conduite de la trompe par sublimation de l'acétamide. On arrête l'opération quand le contenu du ballon est devenu complètement pâteux. On le verse alors dans un grand volume d'acétone sèche (1 litre pour le produit obtenu dans 100 gr. d'acétamide). Une partie des produits est précipitée à l'état de flocons, le reste se dépose au fond en une masse solide qui ne tarde pas à devenir friable au contact du dissolvant. On pulvérise sous l'acétone, on filtre, on lave à l'acétone et à l'éther, et on sèche immédiatement dans le vide. Le rendement est de 80% à 90% du poids de la caséine. La solution acétonique brun clair renferme encore des dérivés protéiques maintenus en solution par l'acétamide qui n'a pas été éliminée. On peut encore retirer de cette solution une certaine quantité de produits de transformation, par concentration et addition d'éther; le meilleur procédé consiste à répéter, sur le résidu de la distillation du dissolvant, l'élimination de l'acétamide dans le vide et le traitement avec l'acétone. Il faut avoir soin de sécher rapidement les produits obtenus, surtout

les dernières fractions, et de les garder à l'abri de l'humidité tant qu'ils ne sont pas entièrement débarrassés des dissolvants organiques, car tant que ces produits en contiennent encore, ils ont la tendance à se transformer, à l'air humide, en une pâte qui ne se dessèche que très lentement.

III. ÉTUDE DES PRODUITS DE DÉSAGRÉGATION.

a) Données qualitatives.

On obtient de la sorte un produit légèrement coloré en jaune. Lorsqu'on a eu soin d'éliminer complètement les dissolvants à l'abri de l'humidité, il se présente sous la forme d'une poudre très peu hygroscopique; la couleur est fonction de la durée de chauffe et augmente avec cette dernière. Le produit est soluble en grande partie dans l'eau chaude; de nouveau, la solubilité augmente avec la durée du traitement à chaud. La solution aqueuse a une réaction acide au tournesol. L'alcool absolu en dissout une proportion d'autant plus considérable que la chauffe a été prolongée davantage. La solution obtenue à chaud laisse déposer par refroidissement une partie des substances dissoutes, sous forme d'une poudre qui renferme des grains d'apparence cristalline. La partie qui est restée en solution peut être récupérée par concentration et refroidissement, et finalement par précipitation par l'éther sec; en présence d'eau, la solubilité dans l'alcool est plus grande, mais il est plus difficile de retirer le produit autrement que sous forme d'une pâte durcissant très lentement dans le vide sec.

Les produits de désagrégation se dissolvent très facilement dans les alcalis dilués, et même dans de l'ammoniaque ou du carbonate dilués. Les acides minéraux dilués ne les dissolvent pas plus complètement que l'eau. Le produit se distingue ainsi de la caséine primitive; il présente cependant encore la plupart des réactions colorées des matières protéiques que donne la caséine; réaction xanthoprotéique, réaction du biuret, réaction au sulfure de plomb, réaction de *Millon*. Les produits ayant subi une chauffe à 200° dépassant 5 minutes ne donnent plus immédiatement la réaction du biuret; celle-ci réapparaît cependant après un repos de quelques heures en milieu alcalin; nous aurons du reste l'occasion de revenir sur cette particularité.

b) Composition centésimale.

Le premier examen qui s'impose consiste à vérifier s'il s'agit d'un produit qui résulte essentiellement d'une transposition moléculaire de la matière première, ou si l'on a affaire à un produit dû à une action chimique du véhicule. La composition centésimale de la caséine transformée se rapproche beaucoup de celle de la substance

primitive; la fraction principale des produits de désagrégation, celle qui est facilement soluble dans l'alcool à chaud, possède également à peu près la même composition. La teneur en azote y est un peu plus faible que dans la caséine, il n'y a donc pas eu rupture de chaînes par addition d'ammoniac (82,3 % N) ou d'acétamide (23,7 % N), rupture qui se trahirait par une augmentation de la teneur en azote. Ces constatations, jointes au fait que le rendement est pour ainsi dire quantitatif, permettent de considérer une intervention directe de la molécule du dissolvant comme très peu probable.

1° Subst. chauffée 15 minutes à 200°, débarrassée du dissolvant par extraction à l'éther; séché sur CaCl_2 .

0,1476 gr. ont donné 0,2885 gr. CO_2 et 0,1033 gr. H_2O .

0,4035 gr. ont neutralisé 41,8 cm^3 H_2SO_4 0,1-n. (*Kjeldahl*).

0,5465 gr. ont neutralisé 56,0 cm^3 H_2SO_4 0,1-n. (*Kjeldahl*).

2° Subst. chauffée de la même manière, précipitée par l'acétone; fraction soluble dans l'alcool bouillant, précipitée par refroidissement, séchée sur P_2O_5 .

0,1133 gr. ont donné 0,2227 gr. CO_2 et 0,0740 gr. H_2O .

0,1790 gr. ont neutralisé 19,15 cm^3 H_2SO_4 0,1-n. (*Kjeldahl*).

Trouvé C 53,31; 53,61 H 7,83; 7,39 N 14,50; 14,05; 14,18%

Caséine „ 53,07 „ 7,13 „ 15,64%

c) Répartition de l'azote.

Après l'hydrolyse, l'azote des protides se retrouve sous forme d'ammoniac et d'amino-acides. Il est essentiel d'étudier à ce point de vue le nouveau produit. A cet effet, nous avons déterminé la répartition de l'azote dans les produits d'hydrolyse d'une fraction déterminée des produits de désagrégation. Cette fraction avait des chances de représenter un mélange moins complexe que le produit brut. Les substances formant le produit de désagrégation ont des propriétés nettement acides, et forment des sels peu solubles avec les métaux lourds. En passant par les sels de cuivre, nous avons effectué un fractionnement, en procédant comme suit:

60 gr. de produit obtenu par une chauffe de 30 minutes à 200° sont traités par de l'alcool bouillant. La solution alcoolique, séparée du résidu insoluble, est additionnée d'une solution alcoolique d'acétate de cuivre, tant qu'il se produit un précipité. Le précipité vert-olive, environ 20 gr., est suspendu dans de l'alcool bouillant et traité par de l'hydrogène sulfuré à refus. La solution, séparée du sulfure de cuivre par filtration, est précipitée une seconde fois par l'acétate de cuivre alcoolique. Le second précipité, en suspension alcoolique, donne par traitement avec de l'hydrogène sulfuré une solution dont on retire environ 10 gr. de substance régénérée. C'est sur cette fraction que nous avons étudié la répartition de l'azote après l'hydrolyse; nous avons déterminé selon des procédés connus l'azote humique, ammoniacal, diaminé et monoaminé.

Par transformation en éthers acétylés distillables selon *Cherbuliez, Plattner et Ariel*¹⁾, nous avons établi que l'azote «monoaminé», c'est-à-dire l'azote restant après élimination de l'ammoniac et précipitation des substances basiques par l'acide phosphotungstique, était bien de l'azote d'acides monoaminés.

1° 0,3690 gr. de subst. hydrolysé par de l'acide chlorhydrique à 12% au bain-marie (durée de chauffe: 120 heures) ont donné:

Azote humique (précipité magnésien obtenu après élimination de l'ammoniac par distillation avec MgO): neutralise 2,97 cm³ acide 0,1-n. (*Kjeldahl*).

Azote ammoniacal (par distillation du produit d'hydrolyse avec MgO): neutralise 7,73 cm³ acide 0,1-n.

Azote restant en solution: neutralise 29,60 cm³ acide 0,1-n. (*Kjeldahl*).

2° 3,85 gr. de subst. hydrolysés comme sous 1°. La solution, débarrassée de l'ammoniac et des matières humiques, est précipitée par de l'acide phosphotungstique; l'azote est dosé dans le précipité par de l'acide phosphotungstique; l'azote est dosé dans le précipité (acides diaminés) et dans le filtrat (acides monoaminés). Le filtrat est éthérifié et acétylé, les éthers acétylés sont distillés dans le vide, et l'azote du distillat (éthers acétylés des acides monoaminés) est dosé:

Azote diaminé: $\frac{1}{10}$ du précipité neutralise 11,48 cm³ d'acide 0,1-n. (*Kjeldahl*).

Azote monoaminé: $\frac{1}{10}$ de la solution neutralise 19,11 cm³ d'acide 0,1-n. (*Kjeldahl*).

Ethers acétylés des acides monoaminés: $\frac{7}{10}$ de la solution éthérifiés et acétylés donnent un distillat qui passe de 95° à 180° sous 1 mm. de pression: poids du distillat: 1,8 gr. $\frac{1}{5}$ du distillat neutralise 18,9 cm³ acide 0,1-n. (*Kjeldahl*).

	Fraction de cas. désagrégée	Caséine
Azote total	15,30	15,30% N
Azote ammoniacal	2,93	0,16% „
Azote humique	1,12	0,32% „
Azote diaminé	4,17	3,75% „
Azote monoaminé	6,94	10,00% „
Rendement en éthers acétylés distillés des acides monoaminés	71	75%
P. d'éb. des éthers acétylés sous 1 mm.	90—180°	90—200°

A titre de comparaison, nous indiquons les données numériques obtenues avec la caséine. Ce tableau met en évidence le fait que la fraction examinée se distingue indiscutablement de la caséine au point de vue quantitatif. Mais il montre en même temps qu'au point de vue qualitatif il y a analogie parfaite entre les deux produits: le produit de désagrégation de la caséine se comporte, en ce qui concerne l'hydrolyse, tout à fait comme une matière protéique; c'est-à-dire qu'il donne par hydrolyse de l'ammoniac, des acides diaminés, et des acides monoaminés nombreux. La désagrégation dans l'acétamide n'est donc pas accompagnée d'une destruction complète et brutale de l'édifice moléculaire primitif.

¹⁾ Helv. 13, 1390 (1930).

Il ressort d'autre part de ce tableau que notre fractionnement est très peu efficace en ce qui concerne la séparation de substances relativement simples du mélange complexe que représente nécessairement le produit brut.

d) Poids moléculaire des produits de désagrégation.

Afin d'examiner ces produits au point de vue de leur poids moléculaire, nous avons commencé par préparer une série de substances en faisant varier la durée de la chauffe à 200°. Ces préparations ont été faites chaque fois avec 2 gr. de caséine suspendus dans 10 gr. d'acétamide; après la chauffe, le mélange encore liquide est versé directement dans un très fort excès d'acétone. La quantité très réduite d'acétamide permet d'employer un excès suffisant d'acétone pour obtenir ainsi en une seule opération, et avec un bon rendement, les produits de désagrégation.

Nous avons fait en outre un fractionnement par traitement à l'alcool. A cet effet, nous sommes partis de 15 gr. de produits obtenus par une chauffe de 30 minutes à 200°. Ces produits ont été traités pendant une heure à reflux avec 1 litre d'alcool absolu. La solution filtrée nous a donné par refroidissement une première fraction; par concentration de la liqueur-mère et refroidissement, on en obtient une seconde; et par addition d'éther aux dernières liqueurs-mères, on obtient une troisième fraction.

Nous numérotons ces préparations dans l'ordre suivant:

- I° Température portée à 200°.
- II° Température maintenue à 200° pendant 5 minutes.
- III° Température maintenue à 200° pendant 10 minutes.
- IV° Température maintenue à 200° pendant 20 minutes.
- V° Température maintenue à 200° pendant 40 minutes.
- VI° Température maintenue à 200° pendant 30 minutes, fraction sol. alcool à chaud.
- VII° Température maintenue à 200° pendant 30 minutes, fraction sol. alcool, précip. par concentration.
- VIII° Température maintenue à 200° pendant 30 minutes, fract. sol. alcool froid, pptée par addition d'éther.
- IX° Température maintenue à 200° pendant 30 minutes, fraction insoluble dans l'alcool.

Le poids moléculaire a été déterminé d'abord par cryoscopie. Comme dissolvant, l'acétamide est tout indiquée puisque tous ces produits y sont facilement solubles. Nous avons voulu faire aussi des déterminations ébullioscopiques dans de l'alcool avec les fractions VI, VII et VIII. Mais les produits VI et VII ne s'y redissolvent que lentement; ils ont tendance à se transformer en une masse compacte qui ne se dissout qu'après trituration. Comme cette manipulation n'est guère compatible avec les exigences d'une ébullioscopie, nous n'avons fait l'ébullioscopie dans l'alcool qu'avec la fraction VIII qui s'y dissout assez rapidement et complètement.

Poids moléculaire des produits de désagrégation en solution dans l'acétamide.

Les substances examinées ont été desséchées à poids constant dans le vide de la trompe à eau, à une température ne dépassant pas 80°; d'une façon générale, on obtient un poids constant après une chauffe de 2 à 3 jours. Les substances séchées ont été conservées dans un dessiccateur à anhydride phosphorique¹⁾. Les mesures ont été faites avec les précautions que nous décrivons dans une note²⁾ consacrée à la détermination de la constante cryoscopique de l'acétamide. Les valeurs pour K qu'on trouvera dans le tableau suivant sont tirées de cette note.

Substance	Concentration % poids	Conc. moléc. % × 100	Δ	K	Poids moléc.
I	1,32	0,33	0,170°	5100	396
II	1,71	0,44	0,220°	4950	385
III	0,93	0,38	0,190°	5050	247
IV	1,59	0,45	0,225°	4950	350
V	3,16	0,99	0,445°	4500	320
IX	1,84	0,72	0,340°	4750	257

Poids moléculaire de la fraction VIII dans l'alcool (K = 1150).

Concentration	Δ	Poids moléc.
3,06	0,095°	371
2,62	0,080°	377
3,78	0,070°	620

Un contrôle avec de l'acide hippurique dans de l'alcool a donné une valeur normale ($c = 3,57\%$, $\Delta = 0,240^\circ$, poids moléc, trouvé 171 au lieu de 179).

Le poids moléculaire moyen des produits de désagrégation est de l'ordre de grandeur 350, indépendamment des conditions de préparation.

Les poids moléculaires sont tous du même ordre de grandeur. Les résultats obtenus dans l'alcool sont assez irréguliers, et nous n'avons pas multiplié les mesures faites dans ce dissolvant. Le fractionnement par l'alcool et la variation de la durée de chauffe (dans les limites de nos expériences), n'ont pas d'influence systé-

¹⁾ Nous avons procédé ainsi pour toutes les analyses mentionnées dans ce travail.

²⁾ E. Cherbuliez et G. de Mandrot, « Note sur l'emploi de l'acétamide comme dissolvant pour la cryoscopie », à la suite de cet article, p. 183.

matique sur la grandeur moléculaire apparente des produits de désagrégation. A défaut de conclusions très précises, on peut dire en tout cas que l'action de la chaleur en présence d'acétamide se traduit par la transformation du protide primitif en un mélange complexe de substances dans lequel les fragments à petite molécule sont prédominants.

e) Poids équivalents des produits de désagrégation.

Ce qui donne du poids à cette conclusion, c'est qu'elle est confirmée par des déterminations de poids équivalents, faits soit par des dosages de cuivre dans des sels de ce métal, soit par titrage acidimétrique.

Sels de cuivre.

A titre d'exemple, citons quelques chiffres qui se rapportent à un essai de fractionnement des produits de désagrégation bruts par les sels de cuivre.

Les produits obtenus par une chauffe de 30 minutes à 200° sont suspendus dans 25 volumes d'alcool absolu et portés à l'ébullition. Presque tout se dissout. On filtre à chaud et on précipite la solution alcoolique par de l'acétate de cuivre en solution alcoolique bouillante jusqu'à ce que la quantité du précipité n'augmente plus. Après refroidissement, on sépare le précipité qui s'est formé à chaud et qui a encore augmenté par refroidissement: R_2Cu . On lave le précipité filtré en le suspendant trois fois dans de l'alcool absolu et en filtrant chaque fois après 24 heures de repos. Le précipité obtenu (rendement environ 50 % en poids de la quantité de substance mise en œuvre) est séché dans le vide à la température ordinaire.

1,0281 gr. de subst. ont donné, après destruction de la substance organique selon Carius, 0,0762 gr. Cu par électrolyse.

Trouvé Cu = 7,41%, équivalent: 432.

De ces sels, on régénère une substance acide par traitement avec de l'hydrogène sulfuré en suspension alcoolique, et on répète la précipitation par l'acétate de cuivre alcoolique: R_2Cu .

0,2109 gr. de ce nouveau sel ont donné 0,0240 gr. Cu.

Trouvé Cu 11,37%, équivalent 232.

La répétition des opérations décrites fournit un troisième produit: $R_2''Cu$.

0,1460 gr. de subst. ont donné 0,0192 gr. de Cu.

Trouvé Cu 13,15%, équivalent 243.

Le premier précipité R_2Cu (équivalent 432), épuisé par de l'alcool bouillant, laisse 40 % d'un résidu très peu soluble: R_2^aCu .

0,3140 gr. de cette substance ont donné 0,0329 gr. Cu.

Trouvé Cu 10,48%, équivalent 305.

Toutes ces fractions sont du reste très loin d'être homogènes. Le dosage du soufre et du phosphore montre que leur teneur en ces éléments est variable d'un produit à l'autre, mais toujours assez faible: comme le poids moléculaire moyen de nos fractions est petit, ces teneurs faibles en soufre et en phosphore doivent résulter de leur non-homogénéité.

R_2Cu : 0,3505 gr. subst. ont donné 0,0192 gr. $BaSO_4$.
 0,4316 gr. subst. ont donné 0,0230 gr. $BaSO_4$.
 0,2767 gr. subst. ont donné 0,2125 gr. phosphomolybdate (d'après Woy).
 $R_2'Cu$: 0,1660 gr. subst. ont donné 0,1226 gr. phosphomolybdate.
 $R_2''Cu$: 0,1460 gr. subst. ont donné 0,0240 gr. phosphomolybdate.
 R_2^3Cu : 0,3109 gr. subst. ont donné 0,0187 gr. $BaSO_4$.
 0,3115 gr. subst. ont donné 0,0180 gr. $BaSO_4$.
 0,2525 gr. subst. ont donné 0,3020 gr. phosphomolybdate.

Comme on connaît la teneur en cuivre de toutes ces fractions (voir les chiffres indiqués plus haut), on peut calculer les teneurs en soufre et phosphore pour les substances primitives dont on a analysé les sels. Pour le produit le moins fractionné, RH , ces teneurs se rapprochent beaucoup de celles qu'on trouve pour le produit original, la caséine.

	RH	$R'H$	$R''H$	RaH
S	0,77; 0,75	—	—	0,91; 0,88
P	1,30	1,49	0,38	2,18%

Titrages acidimétriques.

Les produits de désagréation se dissolvent très facilement dans des solutions diluées d'ammoniaque ou de carbonates alcalins: leurs propriétés nettement acides nous ont engagés à faire des titrages acidimétriques en présence de phénolphtaléine.

Nous avons procédé par dissolution d'une quantité donnée de substance dans 15 cm³ d'eau distillée bouillie additionnée de 5 cm³ de soude caustique 0,1-n. (on active cette dissolution en écrasant avec une baguette les grumeaux qui ont toujours tendance à se former). La solution brune est ensuite neutralisée par de l'acide chlorhydrique 0,1-n. en présence de phénolphtaléine. Il est indiqué de ne pas dépasser les concentrations indiquées, pour éviter que la coloration brune des substances ne masque le virage de l'indicateur.

De nouveau, les différentes préparations se comportent toutes à peu près de la même manière: les poids équivalents sont du même ordre de grandeur, ils vont faiblement en diminuant avec la durée de chauffe dans l'acétamide. Ils sont à peu près le double des poids

moléculaires que présentent les mêmes fractions dissoutes dans de l'acétamide. Le fractionnement selon la solubilité dans l'alcool ne se traduit pas non plus par une modification du poids équivalent.

Préparation	Poids dissous gr.	Acidité cm ³ 0,1-n.	Equivalent
I	0,1628	1,97	825
II	0,1189	1,62	735
III	0,0898	1,27	705
IV	0,0892	1,32	675
V	0,0569	0,87	650
VI	0,0858	1,02	840
VII	0,1448	1,77	815
VIII	0,0953	1,12	850

f) Titrage au formol; polymérisation spontanée.

Le dosage des fonctions amino libres dans les molécules complexes des protides se fait par la méthode très élégante du titrage au formol de *Soerensen*. Nous avons été assez surpris en constatant que le titrage au formol des préparations I à VIII a donné un résultat tout à fait négatif; lorsqu'on ramène la nuance des solutions neutralisées au brun-rose, par addition de quelques gouttes de soude 0,1-n. (le brun-jaune des solutions primitives se superposant au rouge de la phénolphthaléine), et qu'on ajoute, selon la technique de *Soerensen*, du formol neutralisé, il ne se produit aucun changement de nuance. L'apparition de fonctions acides dans nos produits de désagrégation ne s'accompagne donc pas de production simultanée de fonctions amino primaires ou secondaires libres.

Mais lorsqu'on laisse reposer les solutions additionnées de formol pendant 12 heures, on constate que la phénolphthaléine est décolorée (la solution est redevenue brune ou jaune). Il faut une addition de quelques gouttes de soude 0,1-n. pour ramener la solution à la nuance primitive. Un nouveau repos de 12 heures se traduit par une nouvelle décoloration, compensée par une nouvelle addition de quelques gouttes de soude. Il se fait donc au sein de la solution aqueuse une transformation qui se traduit par l'apparition graduelle d'une faible quantité d'azote titrable au formol.

On pensera tout d'abord, pour expliquer ces constatations, à un phénomène d'hydrolyse, mais des observations quantitatives et qualitatives nous font conclure au contraire à une polymérisation. Voici de quoi il s'agit:

Nous avons dit plus haut que les produits de désagrégation de la caséine ne donnaient plus immédiatement la réaction du biuret dès que la durée de chauffe dépassait 5 minutes; par contre, les

produits obtenus après une chauffe plus brève la donnent encore immédiatement. Mais si on conserve les solutions alcalines additionnées de sulfate de cuivre, telles qu'on les prépare pour la réaction du biuret, on remarque que la coloration caractéristique violacée apparaît peu à peu au repos, même dans le cas des fractions chauffées par exemple 40 minutes à 200°.

Cette apparition graduelle de la réaction du biuret est uniquement due au séjour de nos produits en milieu alcalin. Pour le montrer, il suffit de dissoudre 0,1 gr. environ d'une de nos préparations dans 15 cm³ d'eau additionnée de 5 cm³ de soude caustique 0,1-n. En prélevant des prises de 3 ou 4 cm³ de cette solution après écoulement de laps de temps variables, et en additionnant ces prises de trois gouttes de soude caustique concentrée et d'une goutte de solution de sulfate de cuivre, on constate que l'apparition de la coloration violette est d'autant plus rapide, pour une préparation donnée, que la durée de l'action de l'alcali dilué a été plus longue. Plus la durée de chauffe lors de la transformation de la caséine a été longue, plus le temps nécessaire pour obtenir une réaction rapide est long. L'intensité de la réaction suit du reste une marche analogue.

Le tableau suivant expliquera d'une façon plus complète nos observations. Les réactions ont été faites avec des solutions préparées comme nous venons de l'indiquer, après des laps de temps de repos variables. Les croix indiquent l'intensité de la réaction, trois croix signifiant une réaction d'une intensité comparable à celle que donne la caséine à la même concentration. Les nombres de minutes placés entre parenthèses se rapportent au temps qui s'écoule entre l'addition des trois gouttes de soude et de la goutte de solution de sulfate de cuivre et l'apparition de la coloration. L'absence d'indication de ce genre signifie une réaction immédiate.

Préparation	Réaction effectuée:			
	immédiatement après dissol.	1½ h. après dissol.	3 h. après dissol.	15 h. après dissol.
I	+++	+++	+++	+++
II	(2 min.) ++	++	++	+++
III	(4 min.) +	(2 min.) +	(1 min.) +	(½ min.) ++

Dans le cas des réactions effectuées immédiatement après dissolution, en laissant reposer les solutions obtenues pendant une heure, on constate que l'intensité de II devient égale à celle de I, tandis que III, tout en augmentant d'intensité, reste encore légèrement plus pâle, même après trois heures de repos. Par contre, 5 minutes après avoir effectué la série des «15 heures après dissolution», nous

constatons que les trois éprouvettes présentent la même intensité de coloration.

Du moment que la disparition de la réaction du biuret est due au prolongement de la durée de chauffe dans l'acétamide, on est porté à croire qu'elle correspond à une altération de plus en plus profonde de la molécule primitive: la réapparition de cette réaction après un séjour en milieu alcalin se présente donc comme un phénomène de *rétrogradation*, qui serait dû à l'action de ce milieu alcalin.

Pour confirmer cette manière de voir, nous avons dissous nos produits dans de la soude diluée, et nous avons fait le titrage de leur acidité après un repos de durée variable en milieu alcalin. Nous avons constaté que, dans ces conditions, l'équivalent acide augmentait dans des proportions considérables. Cette augmentation est plus marquée avec les préparations ayant subi une chauffe modérée dans l'acétamide, qu'avec celles qui ont été chauffées plus longtemps. D'autre part, elle est d'autant plus accentuée que la concentration en produit est plus élevée, les conditions d'alcalinité restant les mêmes.

Pour obtenir les données numériques qu'on va lire, nous avons procédé comme suit. La substance (0,1 gr. environ, ou moins) est dissoute aussi rapidement que possible dans 15 cm³ d'eau bouillie additionnés de 5 cm³ de soude 0,1-n. On titre immédiatement l'excès de soude, et on détermine ainsi l'équivalent acide. On ajoute alors à cette solution, qui est neutre, 5 nouveaux cm³ de soude, et on laisse s'écouler une heure. On titre ensuite une seconde fois. Dans quelques cas nous avons ajouté alors une nouvelle quantité de 5 cm³ de soude, pour titrer la solution une troisième fois après un repos supplémentaire d'une heure.

Préparation		Acidité cm ³ NaOH 0,1-n.			Equivalents trouvés			Rapport des équivalents après 1 h. et immédiatement
No.	poids gr.	immédiatement	après 1 h.	après 2 h.	immédiatement	après 1 h.	après 2 h.	
I	0,0232	0,35	0,10	<0,05	665	2320	> 5000	3,5
	0,0526	0,65	0,05	<0,05	810	10500	> 10500	13
II	0,0436	0,55	0,10	~0,05	790	4360	> 8000	5,5
III	0,0354	0,50	0,20	0,10	710	1770	3500	2,5
IV	0,0449	0,62	0,25	0,22	725	1800	2050	2,5
V	0,0190	0,25	0,15	non	760	1270		1,7
	0,0450	0,55	0,25	déterminé.	820	1800		2,2
VII	0,0235	0,32	0,17	0,12	735	1380	1950	1,9
	0,0413	0,50	0,20	0,10	825	2060	4130	2,5

Cette diminution du pouvoir neutralisant que nous venons de mettre en évidence est due à l'action du milieu alcalin. En solution neutre il n'y a pas de changement appréciable de l'équivalent acide. Une solution neutralisée de l'une quelconque de nos préparations, conservée telle, vire au rose par addition d'une seule goutte de soude 0,1-n., même après un repos de plusieurs heures; donc elle est restée neutre.

La diminution du pouvoir neutralisant va de pair avec la réapparition de la réaction du biuret, du moins chez les préparations qui ne donnent pas immédiatement cette dernière.

Le fait que les phénomènes décrits se produisent en milieu alcalin fait penser à une hydrolyse. La diminution de l'équivalent acide d'autre part suggère une polymérisation. Nous allons montrer que l'interprétation la plus simple qu'on puisse donner de ces deux phénomènes consiste à admettre que les produits de désagrégation de la caséine sont susceptibles de *se polymériser sous l'influence des ions hydroxyle*. En effet, admettons un instant que la soude caustique diluée de nos expériences ait provoqué uniquement une hydrolyse. Cela expliquerait aisément l'apparition d'une certaine quantité d'azote titrable au formol. Mais deux objections se présentent alors à l'esprit:

1° Une désagrégation hydrolytique s'accompagne généralement de la disparition ou d'un affaiblissement de la réaction du biuret, et non de son apparition. Nous savons bien qu'il pourrait y avoir rupture d'anhydrides cycliques de deux (dicéto-pipérazines) ou d'un plus grand nombre d'amino-acides, avec production de polypeptides donnant la réaction du biuret. Mais ce qui parle contre cette possibilité, c'est d'abord le poids moléculaire relativement faible des produits de désagrégation; et c'est ensuite le fait que les polypeptides ne donnent la réaction du biuret que lorsqu'ils renferment les restes d'au moins trois amino-acides, et qu'ils la donnent toujours faiblement.

C'est finalement le fait que la préparation I, chauffée le moins longtemps dans l'acétamide, donne directement une forte réaction du biuret, sans pour cela contenir de l'azote titrable au formol, pas plus que les préparations chauffées plus longtemps. La réaction du biuret n'est donc pas liée à la présence de fonctions amino libres dans nos produits de désagrégation. La ressemblance qui existe entre toutes nos préparations permet d'assigner les mêmes causes à leurs réactions communes.

Dans le phénomène de la réapparition de la réaction du biuret, il n'y a donc pas de motif de penser à l'hydrolyse puisque cette dernière n'intervient sûrement pas pour quelques-uns des produits de désagrégation.

2° Si la soude caustique provoquait une hydrolyse avec scission du lien peptique, il se produirait des groupes amino basiques en nombre égal à celui des fonctions carboxyle mises en liberté: l'équivalent acide déterminé toujours avec le même indicateur, c'est-à-dire au même p_H final, n'aurait pas eu de raisons de varier dans une mesure aussi considérable. Enfin, s'il y avait hydrolyse, celle-ci serait d'autant plus rapide qu'une même quantité de soude caustique agirait sur une plus faible quantité de substance; or on constate exactement le contraire (voir les déterminations de la variation de l'équivalent acide, préparations I, V et VII).

Pour ces raisons, l'hypothèse de la polymérisation nous semble actuellement la plus satisfaisante. Il va de soi que ces conclusions demandent à être confirmées. Les expériences relatées sont encore très incomplètes; toutes nos données quantitatives ont été obtenues à la même alcalinité, à un p_H entre 12 et 13; l'influence de la variation de l'alcalinité sur cette polymérisation n'a pas été étudiée, et les produits de transformation «polymérisés» en milieu alcalin n'ont pas été isolés.

L'hypothèse d'une polymérisation de substances hydrolysables survenue sous l'influence d'un milieu alcalin peut paraître très hardie. Elle n'est cependant pas tout à fait en opposition avec les faits connus. Nous rappellerons par exemple la constatation très intéressante faite par *E. Hofmann*¹⁾ lors de l'étude de la stabilité de l'acétyl-choline en solution aqueuse. Cet auteur a montré que la vitesse de l'hydrolyse de l'acétyl-choline en solution aqueuse passait par un minimum en fonction du p_H , ce qui était à prévoir, mais que ce minimum ne coïncidait nullement avec la neutralité absolue mais au contraire avec une acidité déjà nettement marquée: le $p_H = 4$. Il n'est donc pas impossible que des corps susceptibles d'être hydrolysés aient une tendance à la polymérisation passant par un maximum à réaction alcaline.

g) Interprétation des résultats.

Il va de soi que nous avons tenté de nous faire une idée des réactions qui ont lieu d'abord lors de la désagrégation étudiée de la caséine, ensuite dans la rétrogradation observée.

La transformation que subit la caséine est très profonde: même après une chauffe peu prolongée, on obtient des substances de propriétés très différentes de celles du produit de départ. Les données des analyses écartent la possibilité d'une intervention du dissolvant dans cette transformation. D'autre part il n'y a pas de passage graduel entre la caséine et ses produits de désagrégation. Nous

¹⁾ Helv. 13, 138 (1930).

considérons dès lors comme très peu probable la supposition qu'il s'agit d'une simple dépolymérisation d'un agrégat complexe formé grâce au jeu de valences ou d'affinités résiduelles de corps relativement simples. Nous pensons que les molécules primitives, possédant probablement des chaînes peptiques assez longues, subissent sous l'influence de la chaleur, en solution dans de l'acétamide, une dislocation: il y a rupture des chaînes et transformations des chaînes ouvertes en cycles relativement petits (poids moléculaires, poids équivalents). Ainsi, la dislocation des grandes molécules se fait sans changement de leur composition globale, et sans que les groupements atomiques de radicaux d'acides aminés qui concourent à la constitution du corps primitif soient détruites; l'hydrolyse des produits de désagrégation fournit toujours un mélange d'acides aminés. Au cours de la chauffe, il y a des transpositions intramoléculaires, comme on les connaît dans d'autres groupes de corps à poids moléculaire élevé. Si les scléroprotéines sont peu aptes à donner lieu à cette transformation, c'est que probablement leurs molécules, inertes, sont formées non de chaînes ouvertes, mais surtout de chaînes déjà fermées.

Lors de la rétrogradation, les cycles formés au cours de la première chauffe se transforment en s'agrandissant par polymérisation. Cette transformation est favorisée par un milieu alcalin qui tend à rompre les petits cycles, faciles à hydrolyser, et qui permet la formation de chaînes cycliques plus grandes et plus stables.

IV. RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

1^o De nombreux protides sont désagrégés par une chauffe en présence d'amides (urée, acétamide). Ces amides sont de bons dissolvants des dicéto-pipérazines. Les scléroprotéines se montrent particulièrement réfractaires à ce traitement; ce comportement ne parle pas en faveur de l'hypothèse d'après laquelle précisément certains représentants des scléroprotéines seraient à considérer comme constitués essentiellement de dicéto-pipérazines associées.

2^o L'étude des produits de désagrégation de la caséine obtenus par une chauffe dans de l'acétamide montre que ces produits sont formés sans intervention du dissolvant; leur mélange possède la composition globale de la caséine. Par hydrolyse, on obtient un mélange d'acides aminés comme lorsqu'on hydrolyse de la caséine. Leurs propriétés sont cependant très différentes de celles de la caséine primitive: il s'agit de corps ayant pris naissance à partir des molécules primitives, très grandes, par une dislocation due à l'action de la chaleur, dislocation qui a cependant ménagé les groupements atomiques correspondant aux restes d'acides aminés. Cette désagrégation de la caséine par la chaleur peut être mise en

parallèle avec celle que l'on peut faire subir par exemple aux hydrates de carbone polymérisés. Elle ne permet pas de tirer des conclusions quant à la structure des molécules primitives, mais elle permet de considérer comme très probable que ces molécules primitives étaient très grandes.

3° En milieu alcalin, ces produits de désagrégation subissent une rétrogradation qui est due probablement à un phénomène de polymérisation.

Laboratoire de Chimie organique de l'Université, Genève.

Note sur l'emploi de l'acétamide comme dissolvant pour la cryoscopie

par E. Cherbuliez et G. de Mandrot.

(22. XII. 30.)

Au cours de l'étude de certains produits de désagrégation de la caséine¹⁾, nous avons eu recours à l'acétamide comme dissolvant cryoscopique.

A notre connaissance, ce corps n'a été employé que très rarement à cet effet.

G. Bruni et A. Trovanelli²⁾ s'en sont servis pour l'étude de quelques sels inorganiques en solution non aqueuse, de même que Bruni et A. Manuelli³⁾. Les premiers ont déterminé la constante cryoscopique de l'acétamide avec trois substances organiques différentes, l'uréthane, le naphtalène et le diphényle. Les valeurs données par chacune de ces substances sont très constantes, mais concordent assez mal entre elles: $K = 3630$ (uréthane), 3330 (naphtalène), 3740 (diphényle). Cela représente un écart de 12% entre les divers résultats, différence dépassant de beaucoup l'écart que présentent les déterminations faites avec la même substance, concordant entre elles à au moins 2% près. Bruni et Manuelli ont constaté d'autre part que des sels tels que l'iodure de potassium sont très fortement dissociés par ce dissolvant.

Les écarts des déterminations de K avec diverses substances sont si considérables qu'une nouvelle détermination de cette constante ne semble pas inutile. Pour la faire, nous avons choisi des corps présentant dans leur molécule des groupements atomiques dont

¹⁾ Voir l'article précédent: E. Cherbuliez et G. de Mandrot, Sur la désagrégation des protides par les amides etc., Helv. **14**, 163 (1931).

²⁾ G. **34**, II, 349 (1904).

³⁾ G. **35**, I, 448 (1905).

parallèle avec celle que l'on peut faire subir par exemple aux hydrates de carbone polymérisés. Elle ne permet pas de tirer des conclusions quant à la structure des molécules primitives, mais elle permet de considérer comme très probable que ces molécules primitives étaient très grandes.

3° En milieu alcalin, ces produits de désagrégation subissent une rétrogradation qui est due probablement à un phénomène de polymérisation.

Laboratoire de Chimie organique de l'Université, Genève.

Note sur l'emploi de l'acétamide comme dissolvant pour la cryoscopie

par E. Cherbuliez et G. de Mandrot.

(22. XII. 30.)

Au cours de l'étude de certains produits de désagrégation de la caséine¹⁾, nous avons eu recours à l'acétamide comme dissolvant cryoscopique.

A notre connaissance, ce corps n'a été employé que très rarement à cet effet.

G. Bruni et A. Trovanelli²⁾ s'en sont servis pour l'étude de quelques sels inorganiques en solution non aqueuse, de même que Bruni et A. Manuelli³⁾. Les premiers ont déterminé la constante cryoscopique de l'acétamide avec trois substances organiques différentes, l'uréthane, le naphtalène et le diphényle. Les valeurs données par chacune de ces substances sont très constantes, mais concordent assez mal entre elles: $K = 3630$ (uréthane), 3330 (naphtalène), 3740 (diphényle). Cela représente un écart de 12% entre les divers résultats, différence dépassant de beaucoup l'écart que présentent les déterminations faites avec la même substance, concordant entre elles à au moins 2% près. Bruni et Manuelli ont constaté d'autre part que des sels tels que l'iodure de potassium sont très fortement dissociés par ce dissolvant.

Les écarts des déterminations de K avec diverses substances sont si considérables qu'une nouvelle détermination de cette constante ne semble pas inutile. Pour la faire, nous avons choisi des corps présentant dans leur molécule des groupements atomiques dont

¹⁾ Voir l'article précédent: E. Cherbuliez et G. de Mandrot, Sur la désagrégation des protides par les amides etc., Helv. **14**, 163 (1931).

²⁾ G. **34**, II, 349 (1904).

³⁾ G. **35**, I, 448 (1905).

on pouvait prévoir l'existence dans les substances dont nous voulions déterminer le poids moléculaire.

Comme il s'agissait de produits de désagrégation de la caséine, acides, mais dépourvus de fonctions amino primaires libres, c'était le lien peptique, —CO—NH— , et la fonction carboxyle qui nous intéressaient. Nous nous sommes adressés à l'acétamide, l'acide hippurique et la dicéto-pipérazine. Une détermination avec un acide était tout particulièrement indispensable puisque l'acétamide avait montré un pouvoir ionisant très considérable. Une fonction carboxyle pouvait donc causer des anomalies.

Nos résultats n'ont pas confirmé tout-à-fait ceux des auteurs italiens. Nous avons trouvé des valeurs pour K passablement plus élevées que les leurs, et l'acide hippurique a donné une constante superposable à celles qui ont été obtenues avec l'acétanilide et la dicéto-pipérazine. La fonction carboxyle ne provoque donc aucune anomalie attribuable à une ionisation.

Dès nos premières déterminations de la constante cryoscopique de l'acétamide, nous avons constaté que son emploi entraînait des difficultés particulières. En effet, même lorsqu'on s'adresse à de l'acétamide tout à fait pure et fraîchement distillée¹⁾ et qu'on détermine le point de fusion d'un même échantillon plusieurs fois de suite, on trouve des températures variant de plusieurs millièmes de degrés. Un échantillon conservé dans un ballon bouché, dans un dessiccateur, montre après 24 heures une inconstance de son point de fusion qui atteint déjà 2 à 3 centièmes de degré. Après une semaine de repos dans un dessiccateur, le point de fusion s'abaisse de plusieurs degrés et devient tout à fait inconstant. Ces anomalies sont dues probablement à l'existence de deux modifications de l'acétamide et à leur transformation réciproque assez lente.

D'autre part la constante cryoscopique, K , telle que nous l'avons déterminée, présente une marche en fonction de la concentration.

Si on admet que la limite des erreurs, dans les conditions de travail habituelles, est de 5%, les chiffres fournis pour K par les trois corps employés sont cependant parfaitement en harmonie entre eux, comme le montre très clairement la représentation graphique de nos résultats: la constante cryoscopique K déterminée ainsi est une fonction de la concentration moléculaire; K diminue avec l'augmentation de la concentration.

Sans entrer dans des considérations théoriques pour tenter d'expliquer cette anomalie, on peut dire toutefois qu'il semble peu probable que la variation apparente de la constante K soit due à un simple phénomène de polymérisation des corps dissous. Il

¹⁾ Pour la préparation d'acétamide rigoureusement pure, voir le travail cité sur la caséine, « Désagrégation des protides par les amides ».

serait étonnant que par hasard le degré de cette polymérisation fût le même, à concentration moléculaire égale, pour les trois substances examinées. Mais la concordance des résultats obtenus avec trois corps différents nous autorise à employer les valeurs de K tirées de ces observations dans le calcul du poids moléculaire des produits de désagrégation de la caséine que nous avons voulu étudier.

La relation existant entre l'abaissement du point de fusion d'une solution et sa concentration peut être écrite sous la forme suivante:

$$K = \frac{\Delta \cdot M}{c} = \frac{\Delta}{c/M} \text{ où } \begin{array}{l} K \text{ constante cryoscopique,} \\ \Delta \text{ abaissement du point de fusion,} \\ M \text{ poids moléculaire du corps dissous,} \\ c \text{ concentration du corps dissous.} \end{array}$$

A priori, on peut donc représenter les variations de K aussi bien en fonction de l'abaissement du point de fusion qu'en fonction de la concentration moléculaire. Comme la détermination du poids moléculaire d'une substance inconnue ne fournit directement que l'abaissement Δ , il est tout indiqué pour l'interpolation, qu'elle soit algébrique ou graphique, d'introduire cette grandeur comme variable. C'est ce que nous avons fait dans le graphique dans lequel nous avons consigné nos résultats de la détermination de K . Ce graphique permet de lire immédiatement la valeur de K correspondant à l'abaissement observé.

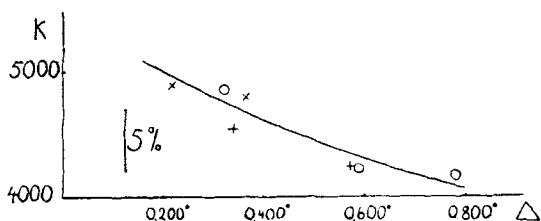
Pour l'exécution des mesures, on distille de l'acétamide pure dans le vide, et on verse le distillat encore liquide dans la série de tubes tarés de l'appareil *Beckmann* qui serviront aux mesures.

Détermination de la constante cryoscopique de l'acétamide.

Concentration % poids	Δ	K	Conc. mol. $\times 100$
Acétanilide (p. mol. 135)			
0,897	0,323°	4861	0,66
1,877	0,588°	4223	1,39
2,520	0,780°	4177	1,87
Acide hippurique (p. mol. 179)			
1,346	0,341°	4543	0,75
2,418	0,572°	4240	1,35
Dicéto-pipérazine (p. mol. 114)			
0,507	0,217°	4885	0,44
0,866	0,364°	4790	0,76

Ces tubes sont conservés bouchés dans un dessiccateur à chlorure de calcium jusqu'au moment de la mesure. Chaque tube ne sert qu'à une détermination. L'agitation mécanique est faite toujours au même rythme. L'appareil *Beckmann* est placé dans une enceinte

de température constante pour toutes les mesures, enceinte qui est réalisée par un bain d'éther acétique bouillant (point d'ébullition 78°). On fait fondre le contenu du tube dans un bain d'huile de paraffine (pour éviter la présence de vapeurs d'eau). Les substances examinées sont séchées à poids constant dans le vide sulfurique.



Constante cryoscopique K de l'acétamide en fonction de l'abaissement du point de fusion Δ .

- o acétamide.
- + acide hippurique.
- x dicéto-pipérazine.

Malgré l'incertitude qu'apporte l'inconstance de K aux mesures cryoscopiques dans l'acétamide, ce dissolvant nous a été précieux pour l'étude des produits de désagrégation de la caséine obtenus en solution acétamidique, pour lesquels nous n'avons pas trouvé d'autres dissolvants appropriés. Les valeurs de K utilisées pour le calcul des poids moléculaires de ces produits ont été tirées de ce graphique.

Laboratoire de Chimie organique de l'Université, Genève.

Sur quelques bases synthétiques voisines de l'éphédrine.

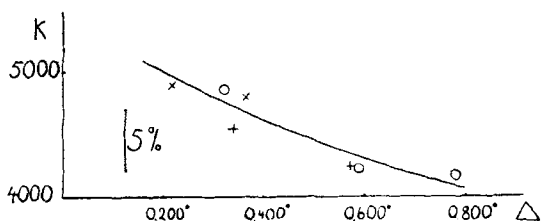
par E. Cherbuliez, Fr. Neumeier et H. Lozeron.

(22. XII. 30.)

L'éphédrine, le principal alcaloïde d'*Ephedra vulgaris*, est employée de plus en plus en thérapeutique, grâce à ses propriétés pharmacologiques qui la rapprochent de l'adrénaline. L'éphédrine possède en effet une action vasoconstrictrice très marquée; elle se distingue avantageusement de l'adrénaline par la complexité beaucoup moins grande de son action physiologique, et par sa très grande stabilité.

L'emploi de ce produit se généralise surtout depuis qu'on trouve dans le commerce de l'éphédrine racémique synthétique («sanédrine»

de température constante pour toutes les mesures, enceinte qui est réalisée par un bain d'éther acétique bouillant (point d'ébullition 78°). On fait fondre le contenu du tube dans un bain d'huile de paraffine (pour éviter la présence de vapeurs d'eau). Les substances examinées sont séchées à poids constant dans le vide sulfurique.



Constante cryoscopique K de l'acétamide en fonction de l'abaissement du point de fusion Δ .

- o acétamide.
- + acide hippurique.
- x dicéto-pipérazine.

Malgré l'incertitude qu'apporte l'inconstance de K aux mesures cryoscopiques dans l'acétamide, ce dissolvant nous a été précieux pour l'étude des produits de désagrégation de la caséine obtenus en solution acétamidique, pour lesquels nous n'avons pas trouvé d'autres dissolvants appropriés. Les valeurs de K utilisées pour le calcul des poids moléculaires de ces produits ont été tirées de ce graphique.

Laboratoire de Chimie organique de l'Université, Genève.

Sur quelques bases synthétiques voisines de l'éphédrine.

par E. Cherbuliez, Fr. Neumeier et H. Lozeron.

(22. XII. 30.)

L'éphédrine, le principal alcaloïde d'*Ephedra vulgaris*, est employée de plus en plus en thérapeutique, grâce à ses propriétés pharmacologiques qui la rapprochent de l'adrénaline. L'éphédrine possède en effet une action vasoconstrictrice très marquée; elle se distingue avantageusement de l'adrénaline par la complexité beaucoup moins grande de son action physiologique, et par sa très grande stabilité.

L'emploi de ce produit se généralise surtout depuis qu'on trouve dans le commerce de l'éphédrine racémique synthétique («sanédrine»

ou «éphétonine», par exemple) qui remplace parfaitement le produit naturel, d'un prix très élevé.

La préparation du produit synthétique est cependant toujours une opération onéreuse. Dès lors, il nous a paru intéressant de chercher à obtenir des produits synthétiques faciles à préparer, voisins dans leur constitution chimique de l'éphédrine, et qui pourraient posséder des propriétés pharmacologiques analogues. Une recherche de ce genre présente encore de l'intérêt au point de vue de nos connaissances sur la relation qui existe entre la constitution d'un corps et ses propriétés pharmacodynamiques.

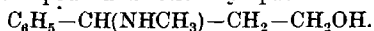
L'éphédrine, $C_6H_5-CH(OH)-CH(NHCH_3)-CH_3$, partage avec l'adrénaline, $C_6H_3(OH)_2-CH(OH)-CH_2(NHCH_3)$, des propriétés sympatho-mimétiques très marquées. Dans les deux cas, on peut considérer comme porteur de ces propriétés sympatho-mimétiques, l'association d'un noyau aromatique avec une chaîne latérale portant au carbone β une fonction méthylamino, et au carbone α , voisin du noyau, une fonction alcoolique libre. Les propriétés pharmacodynamiques faibles de la phényl-éthylamine se trouvent considérablement exaltées par la présence de cette fonction hydroxyle. Dans le cas de l'adrénaline, le tableau se complique encore par la présence de fonctions phénoliques. Au cours de ce travail, nous ne prendrons pas ces dernières en considération.

En ce qui concerne le rôle que jouent ces deux fonctions, amino et alcool, dans l'effet physiologique produit, il faut examiner d'un côté le résultat de leur transformation en dérivés substitués, et de l'autre celui d'un changement de leurs positions par rapport au noyau aromatique.

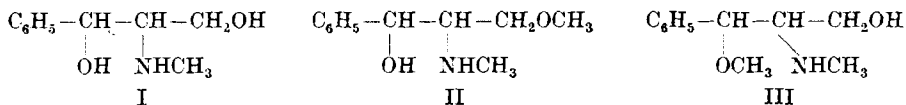
Comme on le voit dans de nombreuses séries, c'est la fonction amino secondaire, notamment le groupe méthylamino, qui est le plus favorable à l'action physiologique visée; les bases primaires sont généralement moins actives, et les bases tertiaires n'ont plus guère d'effet vasoconstricteur. Les sels quaternaires et les dérivés acylés de toutes les bases ont une action tout à fait différente.

La fonction basique doit être séparée du noyau aromatique par une chaîne de deux atomes de carbone. Avec des chaînes plus courtes¹⁾ ou plus longues, on observe immédiatement un affaiblissement considérable de l'effet physiologique. Pour ce qui est de la fonction hydroxyle, son éthérification entraîne une diminution de l'activité physiologique, comparable à celle qui résulte de la suppression du groupe hydroxyle. Quant à la position de la fonction hydroxyle alcoolique, qui pourrait, dans un isomère de l'éphédrine, se

¹⁾ Fourneau, Benoît et Firmenich, Bl. [4] 47, 894 (1930), ont préparé l'isomère suivant de l'éphédrine, totalement dépourvu d'action sympatho-mimétique:



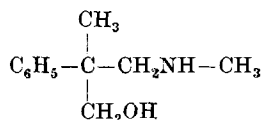
trouver en γ ($\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—CH}(\text{NHCH}_3)\text{—CH}_2\text{OH}$), son importance pour les propriétés pharmacodynamiques n'a pas encore pu être déterminée directement: une base de cette formule n'a jamais été synthétisée. Mais nous croyons pouvoir apporter par les présentes recherches un argument qui tend à prouver que la présence d'un hydroxyle alcoolique en γ est préjudiciable à l'action hypertensive. En effet, nous avons pu obtenir, à partir de l'alcool cinnamique, entre autres, les trois bases suivantes:



La base II, une γ - ou ω -méthoxy-éphédrine, provoque une augmentation très nette de la tension artérielle, mais elle est cependant beaucoup moins active que l'éphédrine. La base I, une ω -oxy-éphédrine, est à peu près sans effet sur la pression artérielle. L'injection du chlorhydrate de la base III entraîne une diminution de la pression artérielle.

Il résulte de ces constatations que l'introduction d'une nouvelle fonction hydroxyle, primaire, dans la molécule de l'éphédrine, en diminue énormément l'action physiologique (I); la transformation de ce nouveau groupe hydroxyle en éther-oxyde rétablit, du moins en partie, les propriétés primitives (II, suppression de l'effet pharmacodynamique de la fonction hydroxyle libre par éthérification). Finalement, si on éthérifie l'hydroxyle de la molécule primitive de l'éphédrine, et qu'on introduise encore une fonction hydroxyle primaire libre dans sa molécule (III), l'action sympatho-mimétique primitive disparaît pour faire place à un effet inverse.

Voici pourquoi nous avons dit plus haut qu'un isomère de l'éphédrine, possédant une fonction alcool primaire, n'aura probablement plus du tout l'action physiologique caractérisant l'éphédrine. L'importance de la position α de l'hydroxyle ressort d'ailleurs du travail récent de *Fourneau*, *Benoît* et *Firmenich* déjà cité, dans lequel ces auteurs décrivent l'homologue suivant de l'éphédrine:



Ce corps a une action hypertensive encore nette, mais beaucoup plus faible que celle de l'éphédrine.

Nous avons préparé encore un certain nombre de bases du type II, dans lesquelles le groupe méthoxyle est remplacé par les groupes éthyl-, propyl-, butyl- et allyl-oxyde. Les résultats de l'étude pharma-

cologique très sommaire qui a été faite de ces dernières bases montrent que leur action sur la pression artérielle est plus faible que celle de la base II. Au point de vue pratique, toutes ces bases ne présentent donc guère d'intérêt¹⁾.

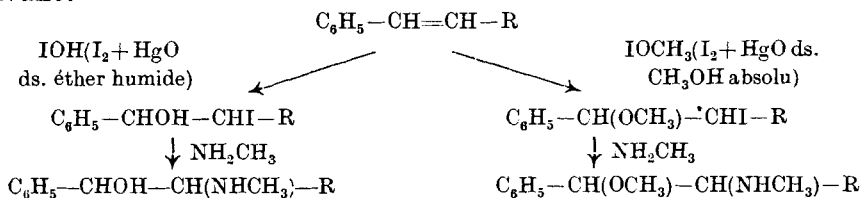
Dans les considérations qui précèdent, nous avons fait abstraction de la configuration de nos produits synthétiques. La molécule de l'éphédrine, comme celle de toutes nos bases, contient deux carbones dissymétriques; elles existent par conséquent dans deux modifications racémiques et quatre actives. Lorsque les bases synthétiques sont bien cristallisées, on a probablement un racémique homogène; mais lorsque, comme c'est le cas pour presque toutes ces bases, le produit ne cristallise pas, on peut se trouver en présence d'un mélange des deux racémiques.

Dans le cas de l'éphédrine, l'éphédrine naturelle et son antipode ont à peu près les mêmes propriétés physiologiques. La *ψ*-éphédrine et son antipode représentent le second couple d'antipodes possibles, leur action est moins marquée tout en étant de même sens.

Nous n'avons pas déterminé si nos produits synthétiques sont des racémiques correspondant à ceux de l'éphédrine ou à ceux de la *ψ*-éphédrine. Mais les considérations générales que nous avons développées plus haut demeurent intactes, parceque seulement d'ordre qualitatif.

Pour obtenir un corps renfermant les groupements caractéristiques dont nous venons de parler, nous nous sommes adressés à l'alcool cinnamique²⁾, matière première abondante qui possède le squelette carboné de l'éphédrine.

A la suite des travaux de *Tiffeneau*³⁾ notamment, on sait qu'on peut réaliser facilement les réactions représentées par le schéma suivant:



D'après *Beaufour*⁴⁾, l'alcool cinnamique libre ne se prête pas à cette réaction; ce n'est qu'après avoir bloqué la fonction alcool

¹⁾ Nous sommes redevables, pour l'étude pharmacologique d'un certain nombre de nos bases, à la *Société pour l'industrie Chimique* à Bâle, à la maison *E. Merck* à Darmstadt, et à M. le Professeur *B. Wiki* à Genève. Nous tenons à leur renouveler ici l'expression de toute notre reconnaissance.

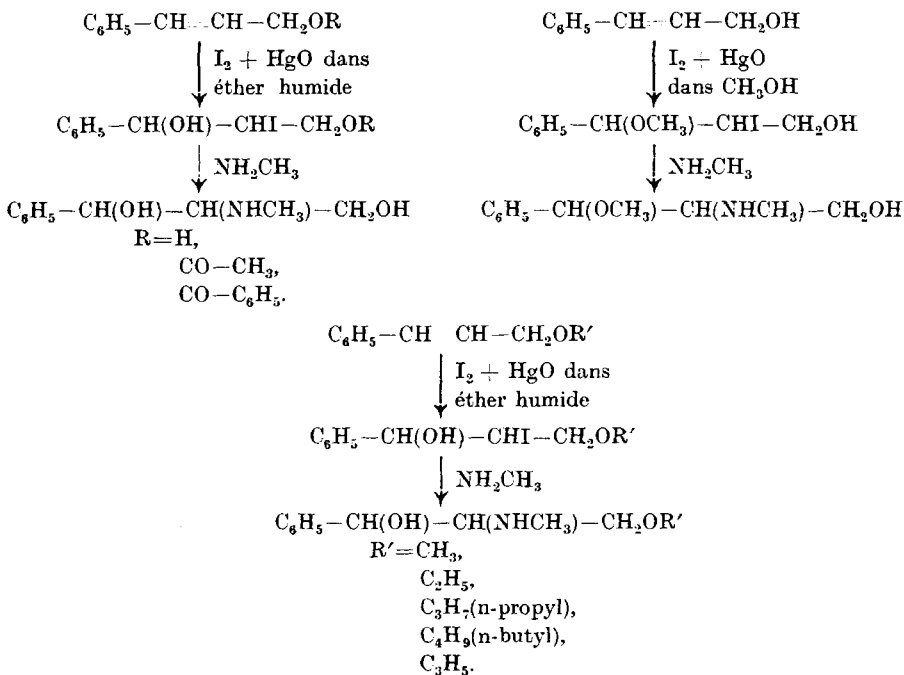
²⁾ M. le Professeur *Kaufmann*, Directeur des Usines de l'Allondon S. A. à Genève, a bien voulu mettre à notre disposition l'alcool cinnamique nécessaire pour achever ces recherches. Nous lui en adressons ici encore nos remerciements les plus vifs.

³⁾ Voir p. ex. *Ann. Chim.* [8] **10**, 348 (1907). ⁴⁾ *Bl.* [4] **11**, 648 (1912).

par méthylation que cet auteur a pu réaliser l'addition d'acide hypo-iodeux ou d'éther hypo-iodeux.

Dans nos premières expériences, nous sommes partis des éthers acétique et benzoïque de l'alcool cinnamique. L'addition d'acide hypo-iodeux et la transformation de l'iodhydrique en amino-alcool par l'action de méthylamine sous pression n'offre point de difficulté, mais au cours de cette dernière opération il y a saponification de la fonction éther-sel avec production du dérivé de l'alcool cinnamique libre, c'est-à-dire de la ω -oxy-éphédrine. Pour obtenir des amino-alcools dans lesquels l'hydroxyle primitif de l'alcool cinnamique restât bloqué, nous nous sommes adressés alors à ses éthers-oxydes méthylique, éthylique, etc. Avec l'éther méthylique de l'alcool cinnamique, nous avons fait d'abord une constatation imprévue: il se formait toujours une petite quantité d'oxy-éphédrine; la formation de ce corps ne pouvait s'expliquer que par la présence d'une petite quantité d'alcool libre dans le produit de départ. En effet, l'éther méthylique soigneusement purifié donnait un produit homogène. Encouragés par ces constatations, nous avons soumis l'alcool cinnamique au traitement par l'acide hypo-iodeux naissant, et nous avons constaté qu'on obtenait parfaitement l'iodhydrique, puis l'oxy-éphédrine prévue.

Le schéma suivant résume les réactions qui nous ont conduits à l'oxy-éphédrine et à différents dérivés de cette dernière.

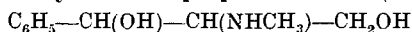


La première phase, addition d'acide ou d'éther hypo-iodeux, est favorisée par la lumière. A défaut de soleil, l'éclairage par une lampe de 200 watts s'est montré très efficace. Un essai à la lumière ultra-violette a montré que l'effet de cette dernière n'était pas supérieur à celui de la lumière ordinaire.

Nous avons remplacé aussi l'iode par le brome; les rendements en amino-alcool deviennent alors déplorable. De même, si on remplace la méthylamine par l'ammoniac, qui devrait fournir l'amin-alcool à fonction basique primaire, on n'obtient plus guère de produits basiques.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

I. Phényl-1-méthylamino-2-propanediol-1,3 (Oxy-éphédrine).



A. — A partir de l'acétate de cinnamyle.

Acétate de cinnamyle.

Ce corps a déjà été obtenu. *Hess* et *Wustrow*¹⁾ l'ont préparé en acétylant le dérivé chloromagnésien de l'alcool cinnamique; *Barbier* et *Leser*²⁾ l'ont obtenu en réduisant le diacétate de l'aldéhyde cinnamique, par le fer en solution acétique. Nous l'avons préparé par acétylation directe.

50 gr. d'alcool cinnamique et 200 gr. d'anhydride acétique, additionnés de 20 gr. d'acétate de sodium anhydre, sont portés à l'ébullition au bain de sable pendant plusieurs heures. L'excès d'anhydride est détruit ensuite par addition d'eau. L'acétate de cinnamyle formé est repris par l'éther, puis distillé. On l'obtient ainsi avec un point d'ébullition de 130° à 135° sous 15 mm. avec un rendement de 70%.

0,1105 gr. subst. ont donné 0,3303 gr. CO₂ et 0,0663 gr. H₂O.

Calculé pour C ₁₁ H ₁₃ O ₂	C 74,96	H 6,87%
Trouvé	„ 74,83	„ 6,71%

Iodhydrine.

20 gr. d'acétate de cinnamyle dissous dans 200 cm³ d'éther saturé d'eau sont additionnés par petites portions de 30 gr. d'oxyde de mercure jaune et de 34 gr. d'iode.

Il faut avoir soin d'ajouter ces deux produits par petites quantités, et d'attendre après chaque addition que la solution se soit à peu près décolorée. La réaction est grandement accélérée par la lumière; c'est surtout son début qui est déclenché rapidement par elle.

¹⁾ A. 437, 273 (1924).

²⁾ Bl. [3] 33, 858 (1905).

Lorsque l'opération marche normalement, la chaleur dégagée suffit pour porter l'éther à l'ébullition, que l'on modère en refroidissant le récipient dans de l'eau froide. Après addition de la totalité de l'oxyde de mercure et de l'iode, on filtre la solution étherée des combinaisons insolubles de mercure, on traite la solution fortement colorée en brun par l'excès d'iode, à l'hyposulfite de sodium, et l'on concentre la solution jaune clair obtenue, après dessiccation au sulfate de sodium. On obtient un liquide jaune-paille non distillable qui représente naturellement un produit encore très impur et qui, pour cette raison, n'a pas été analysé. L'iodhydrine, qui s'y trouve mélangée à de l'acétate non transformé et à un peu d'éther, est une substance très peu stable dès qu'elle n'est plus en solution. Nous en avons fait la constatation en éliminant l'éther complètement dans le vide: le résidu a subi plusieurs fois une décomposition spontanée assez violente.

Pour éviter cet inconvénient, il suffit de ne pas chasser complètement l'éther. Plusieurs fois nous avons observé la formation de belles aiguilles aciculaires lors de la dessiccation de la solution étherée au sulfate de sodium ou lors de l'élimination de l'éther dans le vide à froid. Ces cristaux représentent probablement l'iodhydrine, ou plutôt une des deux formes racémique possibles de l'iodhydrine. Ils sont également très instables, et se décomposent totalement au bout de quelques heures déjà, lorsqu'on essaye de les conserver dans le vide.

Un dosage d'iode nous a donné des chiffres concordant à peu près avec la théorie.

d,l- ω -Oxy-éphédrine.

Pour transformer l'iodhydrine en base, on additionne sa solution étherée concentrée d'un petit excès ($2\frac{1}{2}$ molécules) de méthylamine en solution dans de l'alcool absolu, et on chauffe dans un autoclave pendant 5 à 6 heures à 100° . Au cours de cette opération, la pression monte jusqu'à environ 5 atmosphères.

Le produit de réaction est repris avec de l'acide sulfurique dilué en excès et de l'éther. La couche aqueuse, lavée plusieurs fois à l'éther, est rendue ensuite alcaline par addition de soude. L'oxyéphédrine, mise en liberté, est reprise au chloroforme. La solution chloroformée est séchée au sulfate de sodium, puis distillée.

On obtient, sous 14 mm, à 175 — 178° , un liquide jaunâtre et visqueux, possédant une odeur basique nette, et bleuisant immédiatement le papier tournesol.

Le rendement en cette oxy-éphédrine encore légèrement impure est de 30 à 40% rapporté à l'acétate de cinnamyle. Le liquide distillé, additionné d'un peu d'éther ne tarde pas à cristalliser presque intégralement.

En distillant encore une fois la partie qui n'a pas cristallisé, et en ajoutant de nouveau une petite quantité d'éther au distillat, on obtient encore une seconde fraction du produit cristallisé.

Après recristallisation dans du chloroforme, on obtient ainsi des aiguilles fondant à 110°, solubles à froid dans l'alcool, l'éther amylique et le chloroforme, assez soluble à chaud dans l'éther de pétrole et l'eau, très peu solubles dans l'éther.

Comme l'analyse centésimale de ce produit donnait des chiffres concordant avec un produit désacétylé, nous avons vérifié l'absence de groupes acétyle par un essai de saponification quantitative à la potasse alcoolique, qui a été entièrement négatif, et par le dosage des atomes d'hydrogène actif par l'iodure de méthyl-magnésium, selon *Zerewitinoff*.

0,0968 gr. subst. ont donné 0,2350 gr. CO₂ et 0,0718 gr. H₂O.

0,1007 gr. subst. ont donné 7,3 cm³ N₂ (731 mm).

0,1148 gr. subst. ont neutralisé 6,32 cm³ H₂SO₄ 0,1-n.

0,095 gr. subst. ont donné 44,0 cm³ CH₄ (17°, 728 mm.)

Calculé pour C ₁₀ H ₁₅ O ₂ N	C 66,30	H 8,29	N 7,73		H act. 1,66%
Trouvés	„ 66,21	„ 8,30	„ 7,98	7,72	„ act. 1,87%

Les chiffres suivants, calculés pour l'acétate, s'écartent suffisamment des valeurs trouvées pour qu'on ne puisse pas douter de la composition de cette substance:

Acétate, calculé pour C₁₂H₁₇O₃N C 64,57 H 7,62 N 6,28 H act. 0,90%.

Pour obtenir le chlorhydrate de cette base, nous l'avons dissoute dans l'alcool absolu traité au gaz chlorhydrique, et nous avons précipité cette solution par de l'éther; on obtient ainsi une poudre cristalline non hygroscopique, très soluble dans l'eau et dans l'alcool, fondant à 159,5°.

B. — A partir du benzoate de cinnamyle.

Benzoate de cinnamyle.

Nous avons préparé ce corps¹⁾ qui, comme l'acétate, a déjà été obtenu par voie indirecte²⁾, par simple benzylation, selon *Schotten* et *Baumann*. Par distillation dans le vide, on obtient une huile d'odeur agréable, passant sous 2 mm. à 160°. Le rendement en produit brut atteint 60%.

0,1529 gr. subst. ont donné 0,4517 gr. CO₂ et 0,0803 gr. H₂O.

Calculé pour C₁₆H₁₄O₂ C 80,67 H 5,88%

Trouvé „ 80,58 „ 5,87%

¹⁾ Se trouve probablement dans le benjoin du Siam, *Reinitzer*, Arch. Pharm. **252**, 341 (1914).

²⁾ *Rupe* et *Müller* l'ont obtenu en distillant l'éther di-benzoïque du phényl-triméthylène-glycol, *Helv.* **4**, 845 (1921).

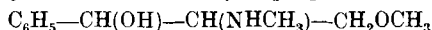
d, l-o-Oxy-éphédrine.

La préparation de la base, à partir du benzoate, se fait par un procédé tout à fait analogue à celui que l'on applique à l'acétate. Le rendement en oxy-éphédrine est cependant inférieur et n'a jamais dépassé 25% rapporté au benzoate de cinnamyle.

C. — A partir de l'alcool cinnamique.

La préparation directe de notre base à partir de l'alcool cinnamique se fait toujours selon le même schéma de réaction, et par le même procédé opératoire. La formation de l'iodhydrine s'accompagne d'un dégagement de chaleur plus marqué. Il faudra donc refroidir avec plus de soin, surtout vers la fin de la réaction. Lorsque l'opération a bien réussi, le rendement en base rapporté à l'alcool cinnamique peut atteindre 35%. Si l'on fait abstraction de l'alcool cinnamique non transformé que l'on peut récupérer lors de son acétylation ou de sa benzylation, le rendement en base obtenu à l'aide de l'acétate ou du benzoate, rapporté également à l'alcool cinnamique mis en œuvre, n'est que de 15, respectivement de 20%. Le traitement de l'alcool cinnamique est donc bien le procédé le plus avantageux pour la préparation de l'oxy-éphédrine, mais la réaction est assez capricieuse, sans que nous ayons pu préciser la cause des échecs complets que l'on essuie quelquefois.

II. Phényl-1-méthylamino-2-méthoxy-3-propanol-1 (Méthoxy-éphédrine).



Ether méthylique de l'alcool cinnamique.

Nous avons préparé ce corps selon le procédé de *Pschorr* et *Dickhäuser*¹⁾, par méthylation avec du sulfate de méthyle. Ce procédé nous a donné un rendement supérieur à celui de *Beaufour*²⁾ qui transforme l'alcool en solution benzénique, en alcoolate, par l'amidure de sodium, et qui fait agir sur cet alcoolate l'iodure de méthyle.

Il est essentiel d'éliminer très complètement l'alcool cinnamique non transformé, car si l'éther contient encore de l'alcool libre, ce dernier fournira l'oxy-éphédrine décrite plus haut, qu'il est impossible de séparer complètement de la méthoxy-éphédrine, qui prend naissance à partir de l'éther. Cette purification de l'éther méthylique a été réalisée par un fractionnement répété très soigneux qui donne un produit distillant sous 13 mm., à la température constante de 107°.

d, l-Méthoxy-éphédrine.

20 gr. d'éther méthylique sont transformés en iodhydrine, puis en base, selon le procédé opératoire indiqué plus haut. On obtient

¹⁾ B. **44**, 2640 (1911); voir aussi D. R. P. 261 588; C. **1913**, II, 324.

²⁾ Bl. [4] **11**, 650 (1912).

la méthoxy-éphédrine sous forme d'un liquide sirupeux légèrement jaunâtre, passant à 148° sous 12 mm. Le rendement est de 38% rapporté à l'éther de l'alcool cinnamique. La base n'a pas été obtenue jusqu'à présent sous forme de cristaux; elle est insoluble dans l'eau, soluble par contre dans l'éther, l'alcool, le chloroforme et l'éther amylique.

0,2312 gr. subst. ont donné	15,3 cm ³ N ₂	(17°, 727 mm.)
0,122 gr. subst. ont donné	30,2 cm ³ CH ₄	(17°, 726 mm.)
Calculé pour C ₁₁ H ₁₇ O ₂ N	N 7,18	H act. 1,025%
Trouvé	„ 7,36	„ „ 1,003%

Le chlorhydrate de la base peut être obtenu par précipitation de sa solution dans de l'éther sec par du gaz chlorhydrique sec. L'absence d'humidité est importante, car le chlorhydrate est extrêmement soluble dans l'eau et se sépare en présence de quantités d'eau même petites sous forme d'une huile ne cristallisant que difficilement. On obtient ainsi une poudre blanche cristalline très soluble dans l'eau et l'alcool, presque insoluble dans l'éther, fondant à 151—153°.

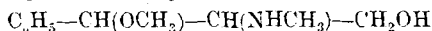
0,1527 gr. subst. ont donné	0,3208 gr. CO ₂	et 0,1120 gr. H ₂ O
Calculé pour C ₁₁ H ₁₈ O ₂ NCl	C 57,06	H 7,82%
Trouvé	„ 57,30	„ 8,21%

Transformation de la méthoxy-éphédrine en méthoxy-méthyl-éphédrine.

Pour l'identification plus complète de la nouvelle base, nous l'avons transformée en la méthoxy-méthyl-éphédrine, décrite déjà par *Beaufour*¹⁾, qui l'a obtenue par traitement de l'iodhydrique de l'oxyde de méthyl-cinnamyle par la diméthylamine.

A cet effet, nous avons traité 2 gr. de la base avec de l'iodure de méthyle. Du produit d'addition formé, nous avons mis la base en liberté. Cette méthoxy-méthyl-éphédrine ainsi obtenue passe à 140—142° sous 12 mm. Elle cristallise d'un mélange d'éther de pétrole et de benzine en cristaux incolores fondant à 76°. Le chlorhydrate obtenu par précipitation de la solution étherée de la base par le gaz chlorhydrique fond à 170°, toujours conformément aux indications bibliographiques.

III. Phényl-1-méthoxy-1-méthylamino-2-propanol-3.



20 gr. d'alcool cinnamique dissous dans 100 gr. d'alcool méthylique absolu sont additionnés en agitant de 50 gr. d'iode et de 30 gr. d'oxyde de mercure jaune par petites portions. Pour fixer l'eau qui se forme au cours de la réaction, on ajoute encore une petite quantité de sulfate de sodium sec. Pendant la réaction, qui est beaucoup plus exothermique que l'addition de l'acide hypo-iodéux,

¹⁾ Bl. [4] 13, 353 (1913).

il faut refroidir constamment le récipient dans l'eau. L'introduction des réactifs terminée, on ajoute de l'éther, on filtre, on décolore la solution par traitement à l'hyposulfite de sodium, et on chasse les dissolvants de la couche organique au bain-marie. Il n'y a aucune précaution à prendre pour cette opération, car ce produit d'addition est beaucoup plus stable que les iodhydrines décrites précédemment. On traite ensuite le résidu avec de la méthylamine en solution alcoolique dans l'autoclave, comme pour les transformations décrites précédemment, et on obtient finalement avec un rendement de 31% une base distillant sous 11 mm. à 143°. Le produit cristallise immédiatement; après recristallisation dans de la ligroïne, on obtient des cristaux incolores fondant à 83,5°.

0,1475 gr. subst. ont donné 0,3639 gr. CO₂ et 0,1126 gr. H₂O.

0,1783 gr. subst. ont neutralisé 9,46 cm³ H₂SO₄ 0,1-n.

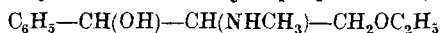
0,0996 gr. subst. ont donné 24,0 cm³ CH₄ (16°, 733 mm.)

Calculé pour C ₁₁ H ₁₇ O ₂ N	C 67,69	H 8,72	N 7,13	H act. 1,02%
Trouvé	„ 67,31	„ 8,54	„ 7,40	„ „ 1,00%

Le chlorhydrate peut être obtenu par précipitation de la solution de la base dans de l'éther anhydre avec du gaz chlorhydrique. On obtient ainsi des cristaux incolores qui sont très hygroscopiques.

Nous avons obtenu aussi un oxalate acide en ajoutant à la solution alcoolique de la base un excès d'acide oxalique en solution alcoolique, puis de l'éther. Après recristallisation dans de l'alcool, l'oxalate acide forme des cristaux incolores fondant à 143°.

IV. Phényl-1-méthylamino-2-éthoxy-3-propanol-1 (Éthoxy-éphédrine).



Ether éthylique de l'alcool cinnamique.

Comme lors de la préparation de l'éther méthylique, nous avons eu les résultats les meilleurs en préparant ce corps par l'action du sulfate d'éthyle en présence de soude caustique sur l'alcool cinnamique, de préférence au traitement du cinnamylate de sodium par l'iodure d'éthyle.

L'éthylation se fait à 60—70°, par introduction successive de sulfate d'éthyle et de soude caustique à 50%, en agitant continuellement.

Pour éliminer l'alcool non transformé du produit de réaction isolé de la manière habituelle, la distillation fractionnée ne suffit pas, le point d'ébullition de l'éther se rapprochant trop de celui de l'alcool. Un traitement avec le sodium métallique entraînerait de grandes pertes (réduction partielle par l'hydrogène dégagé par l'action du métal alcalin sur l'alcool). La transformation de l'alcool en alcoolate par l'amidure de sodium entraîne également des pertes

considérables: une proportion appréciable de l'éther se polymérise au contact de l'alcoolate formé. Nous avons trouvé une très bonne méthode de purification de tous les éthers-oxydes cinnamiques supérieurs que nous avons préparés, dans la benzoïlation de l'alcool non transformé par l'anhydride benzoïque en présence de pyridine. L'éther benzoïque se forme ainsi quantitativement, sans aucune altération des éthers-oxydes. Le point d'ébullition du benzoate (160° sous 2 mm.) est beaucoup plus élevé que celui des éthers-oxydes qui nous intéressent, de sorte que ces derniers sont obtenus à l'état pur par un seul fractionnement.

Le produit de l'éthylolation de l'alcool cinnamique est distillé à la trompe à eau. La fraction passant à 125—126° sous 11 mm. est dissoute dans de la pyridine et chauffée 5 à 6 heures au bain-marie avec son poids d'anhydride benzoïque. La solution pyridique est reprise dans de l'éther, débarrassée de la pyridine par lavage avec de l'acide dilué, et de l'acide benzoïque formé par lavage avec de la soude diluée. La solution éthérée est séchée sur du sulfate de sodium et distillée dans le vide. On obtient comme première fraction l'éther éthylique, à 125—126° sous 11 mm. Le résidu est composé de benzoate de cinnamyle et d'anhydride benzoïque en excès; on peut séparer ces deux corps en continuant la distillation.

0,1066 gr. subst. ont donné 0,3177 gr. CO₂ et 0,0825 gr. H₂O.

Calculé pour C ₁₁ H ₁₄ O	C 81,48	H 8,64%
Trouvé	„ 81,28	„ 8,59%

d,l-ω-Ethoxy-éphédrine.

20 gr. d'éther éthylique, traités de la manière décrite plus haut pour la préparation de l'oxy-éphédrine, ont donné 2 à 3 gr. de la nouvelle base, passant sous 10 mm. à 148—150° sous forme d'un liquide sirupeux ne cristallisant pas.

L'éthoxy-éphédrine est soluble dans l'alcool, le chloroforme et l'éther.

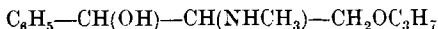
0,1076 gr. subst. ont donné 0,2724 gr. CO₂ et 0,0889 gr. H₂O.

0,1317 gr. subst. ont donné 8,1 cm³ N₂ (20°, 730 mm.).

Calculé pour C ₁₂ H ₁₉ O ₂ N	C 68,90	H 9,09	N 6,70%
Trouvé	„ 69,05	„ 9,17	„ 6,87%

Le chlorhydrate est obtenu par traitement d'une solution de la base dans de l'éther sec, par un courant de gaz chlorhydrique. Il se présente sous forme d'une masse cristalline blanche extrêmement hygroscopique qui se transforme très rapidement en une pâte lorsqu'on l'expose à l'air du laboratoire. Nous n'avons pas réussi à obtenir un tartrate ou un picrate cristallisés.

V. Phényl-1-méthylamino-2-propyloxy-3-propanol-1 (Propyloxy-éphédrine).



Ether propylique de l'alcool cinnamique.

Nous avons préparé les éthers-oxydes supérieurs de l'alcool cinnamique en traitant le cinnamylate de sodium par les iodures correspondants. L'alcoolate a été préparé avec de l'amidure de sodium¹⁾. 40 gr. d'amidure de sodium sont broyés sous du benzène sec dans un ballon. A cette suspension, on ajoute, en agitant et en évitant un trop grand échauffement, 150 gr. d'alcool cinnamique dans 200 cm³ de benzène sec. Au bout d'une heure environ, le dérivé sodé cristallise en une masse épaisse de fines aiguilles. On chauffe légèrement au bain-marie pour chasser l'ammoniac et on ajoute 180 gr. d'iode de propyle. On chauffe au bain-marie à reflux pendant plusieurs jours jusqu'à ce que la quantité d'iode de sodium qui se dépose n'augmente plus. Après distillation du benzène, on entraîne l'éther propylique formé à la vapeur d'eau, on reprend le distillat à l'éther, et on distille l'extrait éthéré dans le vide. Après traitement du produit brut par l'anhydride benzoïque, on obtient l'éther propylique cherché sous forme d'un liquide incolore passant à 131—132° sous 13 mm. Rendement 35 à 40 %.

0,1504 gr. subst. ont donné 0,4501 gr. CO₂ et 0,1234 gr. H₂O.

Calculé pour C ₁₂ H ₁₆ O	C 81,82	H 9,09%
Trouvé	„ 81,62	„ 9,12%

d,l-ω-Propyloxy-éphédrine.

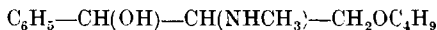
On obtient cette base comme les précédentes, avec un rendement de 10 à 15 % de la quantité de l'éther cinnamylique mis en œuvre. Elle passe à 151—153°, sous 12 mm.

0,0950 gr. subst. ont donné 0,2450 gr. CO₂ et 0,0812 gr. H₂O.

0,1511 gr. subst. ont donné 8,8 cm³ N₂ (20°, 728 mm.)

Calculé pour C ₁₃ H ₂₁ O ₂ N	C 69,96	H 9,42	N 6,28%
Trouvé	„ 70,08	„ 9,51	„ 6,50%

VI. Phényl-1-méthylamino-2-butyloxy-3-propanol-1 (Butyloxy-éphédrine).



Ether butylique de l'alcool cinnamique.

Préparé à partir de cinnamylate de sodium et d'iode de butyle normal avec un rendement de 30—35 %, c'est un liquide limpide passant à 138° sous 13 mm.

0,1179 gr. subst. ont donné 0,3541 gr. CO₂ et 0,0996 gr. H₂O.

Calculé pour C ₁₃ H ₁₈ O	C 82,11	H 9,47%
Trouvé	„ 81,91	„ 9,35%

¹⁾ *Beaufour*, Bl. [4] 11, 650 (1912).

d,l-ω-Butyloxy-éphédrine.

20 gr. d'éther donnent 2 à 3 gr. de la butyloxy-éphédrine passant à 155—157° sous 13 mm. et ne cristallisant pas.

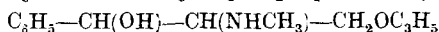
0,1341 gr. subst. ont donné 0,3475 gr. CO₂ et 0,1164 gr. H₂O.

0,1160 gr. subst. ont donné 6,2 cm³ N₂ (18°, 729 mm.)

Calculé pour C₁₄H₂₃O₂N C 70,90 H 9,71 N 5,91%

Trouvé „ 70,67 „ 9,64 „ 6,01%

VII. Phényl-1-méthylamino-2-allyloxy-3-propanol-1 (Allyloxy-éphédrine).



L'éther allylique de l'alcool cinnamique est préparé toujours selon la même méthode avec un rendement de 50 à 60%. Il bout à 131—132°, sous 12 mm.

0,1986 gr. subst. ont donné 0,6016 gr. CO₂ et 0,1410 gr. H₂O.

Calculé pour C₁₃H₁₄O C 82,75 H 8,04%

Trouvé „ 82,62 „ 7,89%

La *d,l-ω-allyloxy-éphédrine* est obtenue avec un rendement de 5% seulement à partir de l'éther précédent. Elle passe sous 12 mm. à 155—157°, elle ne cristallise pas.

0,1303 gr. subst. ont donné 0,3372 gr. CO₂ et 0,0988 gr. H₂O.

0,1170 gr. subst. ont donné 6,8 cm³ N₂ (18°, 729 mm.)

Calculé pour C₁₃H₁₉O₂N C 70,59 H 8,50 N 6,34%

Trouvé „ 70,60 „ 8,48 „ 6,54%

VIII. Données pharmacologiques.

Parmi les données pharmacologiques, celles qui se rapportent à la méthoxy-éphédrine et l'oxy-éphédrine sont particulièrement intéressantes. Les chiffres et indications qui vont suivre sont tirés des données fournies obligeamment par la maison *E. Merck* à Darmstadt, à laquelle nous renouvelons ici encore nos remerciements pour son amabilité.

Action sur la pression artérielle (injection intraveineuse, chat décapité).

Ephétouline (= *d,l*-éphédrine synthétique *Merck*) 0,1 mgr./kg., augmentation de 64 à 98 mm. Hg (53%).

d,l-Méthoxy-éphédrine:

0,1 mgr./kg.	rien de particulier		
1 „	augmentation de	54 à 74 mm. Hg	(37%)
2,5 „	rien de particulier		
5 „	„ „ „		
10 „	abaissement de	44 à 42 mm. Hg	
20 „	augmentation de	46 à 50 „ „	
30 „	abaissement de	54 à 50 „ „	
50 „	„ „ „	46 à 40 „ „	
100 „	„ „ „	58 à 40 „ „	

d,l-Oxy-éphédrine:

1 mgr./kg. augmentation de 46 à 48 mm. Hg
10 » » à 50 » »

Toxicité des nouvelles bases pour la souris blanche:

Méthoxy-éphédrine, dose mortelle	intraveineuse	0,15 mgr./gr.
» » »	per os	2 »
Oxy-éphédrine » »	intraveineuse	0,25 »
» » »	per os	5 »

Les deux nouvelles bases n'ont pas d'action mydriatique sur l'œil de lapin (instillation d'une solution de 10%). Elles n'ont pas d'effet sur la glycémie (lapin).

On voit donc que la toxicité de ces deux bases est comparable à celle de l'éphédrine. Mais leur action sympathomimétique est beaucoup plus faible, surtout dans le cas de l'oxy-éphédrine. Avec cette dernière, l'augmentation de la pression, aux doses très élevées de 10 mgr./kg., n'atteint que 10 à 15 %, tandis que l'éphédrine permet d'atteindre 100 % avec 1 mgr./kg.

Les nouvelles bases se distinguent encore de l'éphédrine par le fait que leur action positive sur la pression sanguine se manifeste encore à des concentrations beaucoup plus élevées que ce n'est le cas pour l'éphédrine. Cette dernière, à partir de doses de 5 mgr./kg., provoque une diminution de la pression. Cette inversion de l'action physiologique ne se manifeste nettement, pour la méthoxy-éphédrine, qu'à des doses de 30 mgr./kg. et plus; l'oxy-éphédrine, même à raison de 50 mgr./kg., provoque toujours une augmentation de la pression d'environ 20 % (12 mm. Hg).

Laboratoire de Chimie organique de l'Université, Genève.

Sur l'acide 2-iodo-3-naphtoïque

par Henri Goldstein et Ernest Cornamusaz.

(23. XII. 30.)

Parmi les acides iodonaphtoïques, seul le dérivé 1,5 a été décrit¹⁾. Nous avons entrepris la préparation et l'étude des acides 2,3, 1,4 et 1,8. Dans la présente note, nous publions quelques résultats concernant le composé 2,3.

L'acide 2-iodo-3-naphtoïque a été obtenu par diazotation de l'acide 2-amino-3-naphtoïque et traitement du diazoïque par l'iodure de potassium.



¹⁾ Seer et Scholl, A. 398, 92 (1913).

d,l-Oxy-éphédrine:

1 mgr./kg. augmentation de 46 à 48 mm. Hg
10 » » à 50 » »

Toxicité des nouvelles bases pour la souris blanche:

Méthoxy-éphédrine, dose mortelle	intraveineuse	0,15 mgr./gr.
» » »	per os	2 »
Oxy-éphédrine	intraveineuse	0,25 »
» » »	per os	5 »

Les deux nouvelles bases n'ont pas d'action mydriatique sur l'œil de lapin (instillation d'une solution de 10%). Elles n'ont pas d'effet sur la glycémie (lapin).

On voit donc que la toxicité de ces deux bases est comparable à celle de l'éphédrine. Mais leur action sympathomimétique est beaucoup plus faible, surtout dans le cas de l'oxy-éphédrine. Avec cette dernière, l'augmentation de la pression, aux doses très élevées de 10 mgr./kg., n'atteint que 10 à 15 %, tandis que l'éphédrine permet d'atteindre 100 % avec 1 mgr./kg.

Les nouvelles bases se distinguent encore de l'éphédrine par le fait que leur action positive sur la pression sanguine se manifeste encore à des concentrations beaucoup plus élevées que ce n'est le cas pour l'éphédrine. Cette dernière, à partir de doses de 5 mgr./kg., provoque une diminution de la pression. Cette inversion de l'action physiologique ne se manifeste nettement, pour la méthoxy-éphédrine, qu'à des doses de 30 mgr./kg. et plus; l'oxy-éphédrine, même à raison de 50 mgr./kg., provoque toujours une augmentation de la pression d'environ 20 % (12 mm. Hg).

Laboratoire de Chimie organique de l'Université, Genève.

Sur l'acide 2-iodo-3-naphtoïque

par Henri Goldstein et Ernest Cornamusaz.

(23. XII. 30.)

Parmi les acides iodonaphtoïques, seul le dérivé 1,5 a été décrit¹⁾. Nous avons entrepris la préparation et l'étude des acides 2,3, 1,4 et 1,8. Dans la présente note, nous publions quelques résultats concernant le composé 2,3.

L'acide 2-iodo-3-naphtoïque a été obtenu par diazotation de l'acide 2-amino-3-naphtoïque et traitement du diazoïque par l'iodure de potassium.



¹⁾ Seer et Scholl, A. 398, 92 (1913).

Partie expérimentale.

Acide 2-iodo-3-naphtoïque.

L'acide 2-amino-3-naphtoïque a été obtenu à partir du chlorhydrate technique¹⁾, en procédant de la façon suivante:

On dissout le chlorhydrate dans l'eau bouillante acidulée par l'acide chlorhydrique, filtre après refroidissement et précipite par l'acétate de sodium; afin de purifier le produit, on dissout à froid dans la soude 0,5-n., filtre la solution du sel sodique et précipite par l'acide acétique.

Pour la diazotation, on dissout à chaud 9,35 gr. d'acide 2-amino-3-naphtoïque dans un mélange de 30 cm³ de carbonate de sodium 2-n. et de 50 cm³ d'eau; après refroidissement, la solution est additionnée de 3,45 gr. de nitrite de sodium et introduite, par petites portions, dans un mélange de 12 cm³ d'acide sulfurique concentré et de 50 cm³ d'eau; l'opération est effectuée à température ordinaire, dans un appareil muni d'un agitateur mécanique, et dure environ une demi-heure. On verse alors lentement la suspension du diazoïque dans un mélange de 25 gr. d'iodure de potassium, 60 cm³ d'eau et 8 cm³ d'acide sulfurique concentré, en agitant continuellement. On laisse encore réagir pendant une heure à température ordinaire, puis on chauffe peu à peu le mélange; il se produit entre 40 et 60° un abondant dégagement d'azote; lorsque la température a atteint 80°, on laisse refroidir, essore le précipité et lave avec de l'eau additionnée d'une petite quantité de bisulfite de sodium.

Afin de purifier l'acide 2-iodo-3-naphtoïque, on le dissout, à froid, dans une solution très diluée de carbonate de sodium, filtre, ajoute de l'acétate de sodium et acidifie par l'acide acétique, ce qui provoque la précipitation d'une impureté brune; après filtration, la solution est additionnée d'acide chlorhydrique, qui précipite l'acide iodé. Rendement: environ 10,5 gr., soit 70%.

Après cristallisation dans l'acide acétique à 80%, on obtient de petites aiguilles presque incolores, fondant à 214°, peu solubles dans l'eau chaude, facilement solubles dans l'alcool et l'acide acétique glacial; la substance se dissout aussi dans l'éther, le benzène et le chloroforme.

9,718 mgr. subst. ont donné 7,665 mgr. AgI
 $C_{11}H_7O_2I$ Calculé I 42,59 Trouvé I 42,63%.

Ether méthylique.

On chauffe à l'ébullition, pendant six heures, 3 gr. d'acide 2-iodo-3-naphtoïque, 60 cm³ d'alcool méthylique et 3 cm³ d'acide sulfurique concentré, puis on distille les deux tiers de l'alcool et

¹⁾ Aimablement mis à notre disposition par l'I. G. Farbenindustrie A.-G., Wolfen.

dilue avec de l'eau froide. L'éther-sel se sépare sous forme d'une masse huileuse, qui se solidifie peu à peu; après filtration, on broie le produit avec de l'eau alcalinisée par le carbonate de sodium, afin d'éliminer l'acide non transformé. Rendement: 2,6 gr., soit 85%.

Par cristallisation dans l'alcool méthylique à 70%, on obtient de longues aiguilles, faiblement colorées en rose. Le 2-iodo-3-naphtoate de méthyle est très soluble dans l'alcool méthylique, l'éther, le benzène et le chloroforme; il fond à 55°.

4,679 mgr. subst. ont donné 7,965 mgr. CO₂ et 1,19 mgr. H₂O

C ₁₂ H ₉ O ₂ I	Calculé C 46,17	H 2,91%
Trouvé „	46,43	„ 2,85%

Ether éthylique.

Obtenu au moyen d'acide 2-iodo-3-naphtoïque et d'alcool éthylique absolu, en opérant exactement comme pour l'éther méthylique. Rendement: 87%. On recristallise dans l'alcool à 50%.

Longues aiguilles légèrement rosées, fondant à 78°, très solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène et le chloroforme.

4,599 mgr. subst. ont donné 8,110 mgr. CO₂ et 1,45 mgr. H₂O

C ₁₃ H ₁₁ O ₂ I	Calculé C 47,86	H 3,40%
Trouvé „	48,09	„ 3,53%

Chlorure.

Un mélange intime de 3 gr. d'acide 2-iodo-3-naphtoïque et de 2,5 gr. de pentachlorure de phosphore est chauffé au bain-marie; la masse ne tarde pas à devenir liquide; elle se solidifie par refroidissement. Le produit est ensuite broyé avec de l'eau glacée et essoré. Le chlorure ainsi obtenu a été utilisé, sans purification ultérieure, pour la préparation de l'amide et de l'anilide.

Amide.

On introduit, par petites portions, 1,5 gr. de chlorure de 2-iodo-3-naphtoyle dans 5 cm³ d'ammoniaque concentrée; l'opération est effectuée dans un mortier. On laisse réagir deux heures à température ordinaire, dilue avec de l'eau et essore. Rendement: 1,3 gr., soit 90%.

Par cristallisation dans l'alcool à 70%, on obtient de longues aiguilles légèrement brunâtres. La 2-iodo-3-naphtamide est soluble dans l'alcool, le benzène et le chloroforme; elle fond à 241°.

3,124 mgr. subst. ont donné 0,125 cm³ N₂ (22°, 752 mm.)

C ₁₁ H ₉ ONI	Calculé N 4,72	Trouvé N 4,58%
------------------------------------	----------------	----------------

Anilide.

On introduit 1,5 gr. de chlorure de 2-iodo-3-naphtoyle dans 3 cm³ d'aniline; la masse s'échauffe; on termine la réaction en chauff-

fant un quart d'heure au bain-marie. L'excès d'aniline est alors éliminé par traitement avec de l'acide chlorhydrique dilué. Rendement: 1,5 gr., soit 80%. On cristallise dans l'alcool à 80%.

La 2-iodo-3-naphtanilide forme de belles aiguilles incolores, solubles dans l'alcool, le benzène et le chloroforme, et fondant à 205°

3,385 mgr. subst. ont donné 0,106 cm³ N₂ (21,5°, 752 mm.)

C₁₇H₁₂ONI Calculé N 3,75 Trouvé N 3,59%

Lausanne, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

Höhere Terpenverbindungen XLIII¹⁾

Bouveault'sche Reduktion der Ester der Agathen-disäure und der Iso-agathen-disäure. Überführung der letzteren in ein neues Methylpimanthren

von L. Ruzicka und J. R. Hosking.

(24. XII. 30.)

In früheren²⁾ Abhandlungen wurde gezeigt, dass die krystallisierte Harzsäure des Manila- und des Kaurikopals C₂₀H₃₀O₄, die Agathen-disäure, zwei Ringe und zwei Doppelbindungen enthält. Das bei der Dehydrierung derselben erhältliche 1,5,6-Trimethyl-naphtalin (XIII) entsteht wahrscheinlich aus den zwei vorhandenen Ringen. Durch Erhitzen mit Ameisensäure wird aus Agathen-disäure ein tricyclisches Isomeres, die Iso-agathen-disäure, gebildet, wohl unter Beteiligung der beiden Doppelbindungen. Die Iso-agathen-disäure liefert beim Dehydrieren keine Spur eines Naphtalin-kohlenwasserstoffs, dagegen in grösserer Menge das auch aus Dextropimarsäure entstehende Pimanthren, das als 1,7-Dimethyl-phenanthren (XV) erkannt wurde³⁾, und das auch bei der Dehydrierung der Agathen-disäure neben dem Naphtalinkohlenwasserstoff isoliert wurde. Man kann daraus entnehmen, dass sich beim Erhitzen mit Ameisensäure wie auch mit Selen oder Schwefel aus der Agathen-disäure das gleiche tricyclische Ringsystem des Phenanthrens bildet, das an den Stellungen 9 und 10 (siehe Formel XV) keine Alkylgruppe trägt. Das Pimanthren geht nämlich ohne Verlust eines Kohlenstoffatoms in ein Ortho-chinon über.

¹⁾ XLII. Mitt. Helv. **13**, 1402 (1930).

²⁾ Vergl. Anm. 1 sowie Helv. **9**, 962 (1926) und A. **469**, 147 (1929).

³⁾ Helv. **14**, 233 (1931).

fant un quart d'heure au bain-marie. L'excès d'aniline est alors éliminé par traitement avec de l'acide chlorhydrique dilué. Rendement: 1,5 gr., soit 80%. On cristallise dans l'alcool à 80%.

La 2-iodo-3-naphtanilide forme de belles aiguilles incolores, solubles dans l'alcool, le benzène et le chloroforme, et fondant à 205°

3,385 mgr. subst. ont donné 0,106 cm³ N₂ (21,5°, 752 mm.)

C₁₇H₁₂ONI Calculé N 3,75 Trouvé N 3,59%

Lausanne, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

Höhere Terpenverbindungen XLIII¹⁾

Bouveault'sche Reduktion der Ester der Agathen-disäure und der Iso-agathen-disäure. Überführung der letzteren in ein neues Methylpimanthren

von L. Ruzicka und J. R. Hosking.

(24. XII. 30.)

In früheren²⁾ Abhandlungen wurde gezeigt, dass die krystallisierte Harzsäure des Manila- und des Kaurikopals C₂₀H₃₀O₄, die Agathen-disäure, zwei Ringe und zwei Doppelbindungen enthält. Das bei der Dehydrierung derselben erhältliche 1,5,6-Trimethyl-naphtalin (XIII) entsteht wahrscheinlich aus den zwei vorhandenen Ringen. Durch Erhitzen mit Ameisensäure wird aus Agathen-disäure ein tricyclisches Isomeres, die Iso-agathen-disäure, gebildet, wohl unter Beteiligung der beiden Doppelbindungen. Die Iso-agathen-disäure liefert beim Dehydrieren keine Spur eines Naphtalin-kohlenwasserstoffs, dagegen in grösserer Menge das auch aus Dextropimarsäure entstehende Pimanthren, das als 1,7-Dimethyl-phenanthren (XV) erkannt wurde³⁾, und das auch bei der Dehydrierung der Agathen-disäure neben dem Naphtalinkohlenwasserstoff isoliert wurde. Man kann daraus entnehmen, dass sich beim Erhitzen mit Ameisensäure wie auch mit Selen oder Schwefel aus der Agathen-disäure das gleiche tricyclische Ringsystem des Phenanthrens bildet, das an den Stellungen 9 und 10 (siehe Formel XV) keine Alkylgruppe trägt. Das Pimanthren geht nämlich ohne Verlust eines Kohlenstoffatoms in ein Ortho-chinon über.

¹⁾ XLII. Mitt. Helv. **13**, 1402 (1930).

²⁾ Vergl. Anm. 1 sowie Helv. **9**, 962 (1926) und A. **469**, 147 (1929).

³⁾ Helv. **14**, 233 (1931).

Unter Benützung von früher bei der Abietinsäure¹⁾ und der Dextro-pimarsäure²⁾ gesammelten Erfahrungen versuchten wir nun durch *Bouveault'sche* Reduktion der Ester der Agathen-disäure und der Iso-agathen-disäure, gefolgt von einer Wasserabspaltung aus den entstehenden Oxyverbindungen und einer Dehydrierung der so gewonnenen ungesättigten Körper, einen Aufschluss zu erhalten über die Lage der einen oder beider Carboxylgruppen sowie vielleicht auch über die Frage, ob eine Doppelbindung einer Carboxylgruppe benachbart ist.

Zunächst orientierten wir uns über die relative Leichtigkeit der Verseifung der Estergruppen bei den Methylestern, die zur *Bouveault'schen* Reduktion gelangen sollten, da erfahrungsgemäss die Leichtigkeit der Reduktion ungefähr mit der der Verseifung parallel geht. Der Dimethylester der Agathen-disäure wird schon von 0,1-n. kochender alkoholischer Natronlauge in 15 Minuten zur Hälfte verseift. Die zweite Estergruppe dagegen blieb auch nach 12-stündigem Kochen unangegriffen. Das der leicht verseifbaren Estergruppe entsprechende Carboxyl ist das gleiche, das beim Erhitzen der Agathen-disäure über den Schmelzpunkt abgespalten wird, denn der Methylester der dabei entstehenden Nor-agathensäure wird durch 50-stündiges Kochen mit etwa 1,25-n. alkoholischer Natronlauge nicht verändert. Weiter folgt aus der Beständigkeit des Dimethylesters der Iso-agathen-disäure unter den gleichen Bedingungen, dass der Ringschluss beim Übergang der Agathen-disäure in das tricyclische Isomere mit einer vollständigen Änderung der Bindungsart der einen Carboxylgruppe Hand in Hand geht; sie muss dabei aus einer sterisch ungehinderten in eine stark gehinderte Position übergehen. Zum Vergleich sei nur erwähnt, dass die oben als schwer verseifbar bezeichneten Estergruppen durchweg wesentlich schwerer verseift werden als die des Abietinsäureesters und Dextro-pimarsäureesters, die beim Kochen mit 1,0-n. alkoholischer Lauge in einigen Stunden weitgehend verseift werden. Aber auch beim Kochen mit 20-proz. alkoholischer Lauge werden die Estergruppen bei dem Dimethylester der Iso-agathen-disäure und bei den hier genannten anderen schwer verseifbaren Estern nicht angegriffen, während so die Ester der Abietinsäure und der Dextro-pimarsäure rasch vollständig verseift werden. Eine Verseifung dieser so überaus beständigen Ester, wie auch der Sapogeninester, findet erst beim Erhitzen unter Druck auf etwa 150° statt.

Es war somit zu erwarten, dass die *Bouveault'sche* Reduktion bei diesen äusserst schwer verseifbaren Estern wohl unvollständig und nur unter energischen Bedingungen durchzuführen sein wird. Daher

¹⁾ Helv. 5, 581 (1922).

²⁾ Helv. 7, 875 (1924).

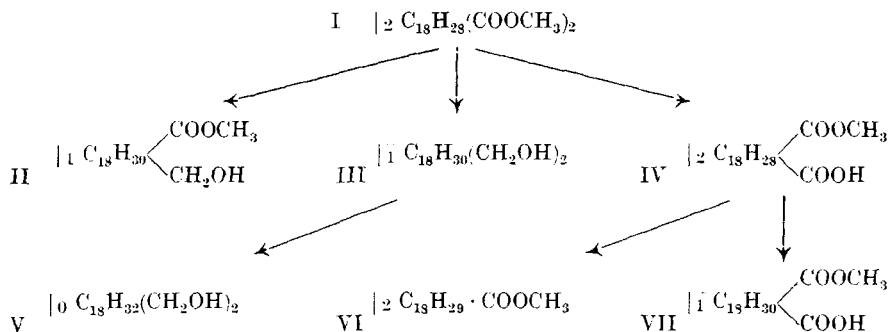
wurden auf die alkoholische Lösung von 1 Mol Ester ungefähr 45 Atome Natrium zur Einwirkung gebracht.

Das so aus dem Dimethylester der Agathendisäure (I) gewonnene Reduktionsprodukt wurde vor der Aufarbeitung zur Entfernung der leicht verseifbaren Anteile nach dem Zusatz von etwas Wasser eine Zeitlang mit der wässrig-alkoholischen Lauge gekocht und dann in neutrale und saure Bestandteile getrennt. Die letzteren betrugen etwa 70% und die ersteren nur etwa 30% der angewandten Menge des Ausgangsesters, und davon entfielen mindestens 28% auf den Oxy-dihydro-agathensäure-methylester (II) und kaum 2% auf das Dioxy-dihydro-agathen (III). Diese Reduktionsprodukte konnten durch fraktionierte Destillation einigermaßen getrennt werden, da deren Siedepunkte etwa 10° auseinander liegen. Während der Oxy-ester flüssig ist, lässt sich die Dioxy-Verbindung aus einem Petroläther-Äther-Gemisch als bei 112—113° schmelzender kristallisierter Körper gewinnen, der mit Tetranitro-methan eine deutliche Gelbfärbung gibt und bei der katalytischen Hydrierung 1 Mol Wasserstoff aufnimmt unter Bildung des Dioxy-tetrahydro-agathens (V), das mit Tetranitro-methan keine Färbung mehr zeigt.

Destilliert man die erhaltenen etwa 70% saurer Produkte von der *Bouveault'schen* Reduktion des Dimethylesters der Agathendisäure im Hochvakuum, wobei heftige Zersetzung unter Kohlendioxydabspaltung stattfindet, und trennt das Destillat in saure und neutrale Anteile, die wieder für sich im Hochvakuum destilliert werden, so besteht der neutrale Anteil der Analyse und der Molekularrefraktion nach aus dem Nor-agathensäure-methylester (VI), der durch Abspaltung von Kohlendioxyd aus dem Monomethylester der Agathendisäure (IV) gebildet wurde. Dass es sich hier um die gleiche Nor-agathensäure handelt, die schon oben erwähnt wurde, folgt aus der Beständigkeit des Methylesters beim Kochen mit 1,25-n. alkoholischer Lauge. Der sauer gebliebene Anteil des Destillats zersetzt sich bei wiederholter Destillation immer wieder teilweise, aber doch viel weniger stark als bei der ersten Destillation. Die Analysen der Mittelfraktion des Destillats lassen klar erkennen, dass hier eine Estersäure vorliegt. Man wird den Grund für die relative Beständigkeit der letzteren im Vergleich mit der Estersäure IV, die sich schon bei der ersten Destillation vollständig zersetzt, wohl darin suchen dürfen, dass hier der Monoester der Dihydro-agathendisäure (VII) vorliegt, entstanden durch Hydrierung eines Teils der Estersäure IV mit Natrium und Alkohol¹⁾. Es ist bekannt,

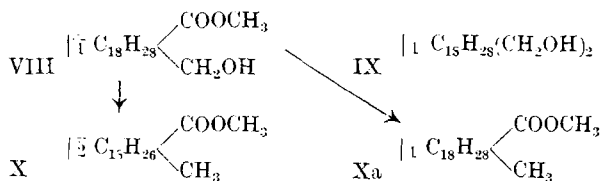
¹⁾ Da die Analysenresultate infolge der bei der Destillation stattfindenden geringen Zersetzung nicht ganz zuverlässig sind, so kann die obige Erklärung trotz ihrer grossen Wahrscheinlichkeit doch nur mit einem gewissen Vorbehalte gegeben werden.

dass die an einer Kohlenstoffdoppelbindung sitzende Carboxylgruppe beim Erhitzen viel leichter abgespalten wird als die in analog gebauter gesättigter Nachbarschaft sich befindende.



Es folgt also aus diesen Zusammenhängen, dass die leicht reduzierbare und gleichzeitig leicht verseifbare Estergruppe des Diesters der Agathen-disäure an einer leicht hydrierbaren Kohlenstoffdoppelbindung sitzt. Es ist bekannt, dass zu einer Estergruppe α, β -ständige Doppelbindungen durch Natrium und Alkohol nur dann hydriert werden, wenn dieselben wenig substituiert sind, also womöglich in α -Stellung zum Carbonyl eine CH-Gruppe aufweisen. Danach müsste diese Carboxylgruppe in der ungesättigten Seitenkette der Agathen-disäure stehen, die beim Cyclisieren den Ring 2 des Phenanthrengerüstes bildet. Wenn diese Annahme richtig ist, so sollte bei der *Bouveault*'schen Reduktion des Dimethylesters der Isoagathen-disäure deren Kohlenstoffdoppelbindung unangegriffen bleiben, denn bei der Cyclisierung muss sie in einen der Ringe 3 oder 2 (siehe XV) gekommen sein, wobei es zunächst dahingestellt bleiben mag, ob in direkte Konjugation zur Carboxylgruppe oder weiter entfernt von derselben. Auch im Falle, dass die erstere dieser Möglichkeiten zutreffen sollte, dürfte die Doppelbindung von Natrium und Alkohol nur wenig angegriffen werden, da man aus der schweren Verseifbarkeit des Dimethylesters der Isoagathen-disäure entnehmen kann, dass hier beide Carboxylgruppen in sterisch gehinderter Umgebung liegen.

Die *Bouveault*'sche Reduktion des Dimethylesters der Isoagathen-disäure lieferte nun tatsächlich ungesättigte Reduktionsprodukte: aus der etwas tiefer siedenden Fraktion konnte der Oxyisoagathensäure-methylester (VIII) vom Smp. 125—126° und aus der höhersiedenden das bei 172—173° schmelzende Dioxyisoagathen (IX) gewonnen werden. Beide geben mit Tetranitro-methan starke Gelbfärbungen.



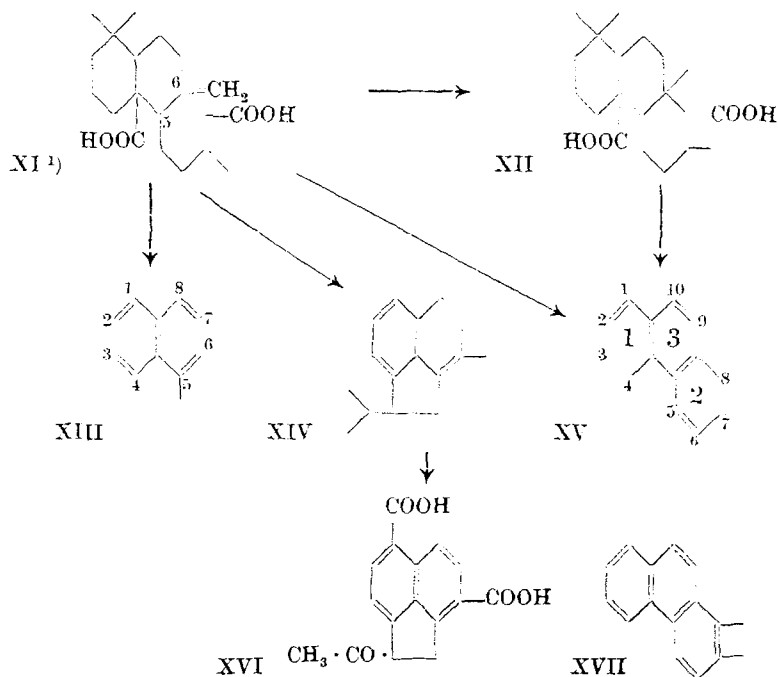
Der Dehydrierung wurde bisher nur das eine der aus Iso-agathendisäure erhaltenen Reduktionsprodukte unterzogen, das uns für die beabsichtigte Entscheidung schon deshalb besonders geeignet schien, da die Dehydrierung bei der Iso-agathendisäure selbst eindeutiger verläuft als bei der Agathendisäure. Um die Abspaltung des die Hydroxylgruppe tragenden Kohlenstoffatoms bei der Dehydrierung zu vermeiden, musste daher zunächst das Hydroxyl entfernt werden. Dazu wurde der Oxy-iso-agathensäure-methylester mit Ameisensäure erhitzt¹⁾. Dabei konnte entweder direkt Wasser abgespalten werden zum Dehydro-iso-agathensäure-methylester (X) oder aber es fand Formiatbildung statt. Dieses müsste dann bei der nachfolgenden Destillation unter Abspaltung von Kohlendioxyd den Iso-agathensäure-methylester (Xa) liefern. Die tatsächlich beobachtete Gasentwicklung bei der Destillation deutet an, dass letztere Reaktion mindestens teilweise stattfand. Da aber das Analysenresultat zwischen den Werten für die beiden Formeln lag, so war vielleicht ein Gemisch der Ester X und Xa entstanden. Dieses gab bei der Dehydrierung nach *Diels* mit Selen als alleiniges fassbares Dehydrierungsprodukt einen bei 142—143° schmelzenden noch unbekannten Phenanthrenkohlenwasserstoff C₁₇H₁₆, der mit dem aus Dextro-pimarsäure über das Dextro-pimarol und Dextro-pimarin erhältlichen Trimethyl-phenanthren²⁾ isomer ist. Dass auch in unserem Falle die 9- und die 10-Stellung des Phenanthrenringes unbesetzt ist, folgt aus der Bildung eines Chinons mit gleicher Kohlenstoffzahl, das sich infolge der Bildung eines Chinoxalins als Ortho-chinon erwies. Alle diese Derivate sind auf Grund ihres Schmelzpunktes deutlich verschieden von denen des Trimethyl-phenanthrens aus Dextro-pimarsäure. Da sich umgekehrt aus Dextro-pimarsäure wie auch aus Agathen- und Iso-agathendisäure das gleiche 1,7-Dimethyl-phenanthren bildet, so unterschieden sich also die beiden Trimethyl-phenanthrene nur durch die verschiedene Lage der einen Methylgruppe.

Alle diese Umsetzungen der Agathendisäure lassen sich auf Grund der Formel XI erklären, die auch die Resultate der Ozonisation mitberücksichtigt³⁾, wobei reichlich Formaldehyd, Ameisensäure und Oxalsäure erhalten wurden.

¹⁾ Nach D. R. P. 296 741 (Fröll. 13, 929).

²⁾ Helv. 7, 875 (1924).

³⁾ Vgl. eine spätere Mitteilung des Einen von uns und A. Tullichet. Auch die Zusammensetzung des grösseren Spaltstücks stimmt mit der Formel XI.



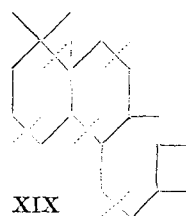
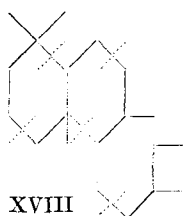
Die Iso-agathen-disäure wäre dann durch die Formel XII wiedergegeben. Diese Formeln sollen zunächst nur als Arbeitshypothese dienen. Die folgenden kurzen Ausführungen werden zeigen, wieweit dieselben durch schon bekannte Tatsachen gestützt sind.

Ein Vergleich der Formel XII mit der des Pimanthrens (XV) ergibt, dass der Bindungsort von 4 Kohlenstoffatomen der Iso-agathen-disäure unbestimmt ist und aus anderen Umsetzungen abgeleitet werden muss. Das 1,5,6-Trimethyl-naphtalin bringt da weitere Klarheit. Die gleichzeitige Entstehung desselben neben XV bei der Dehydrierung der Agathen-disäure schliesst zunächst die Anwesenheit von weiteren Methylgruppen in den Stellungen 2, 3, 4, 9 und 10 des Phenanthrenringes aus. Die Methylgruppen 5 und 6 des Trimethyl-naphtalins müssen daher den Bindungsort derjenigen Seitenketten andeuten, die beim Übergang von XI in XII den neuen Ring (entsprechend dem Phenanthrenring 2) bilden. Wie nun diese Seitenketten in Wirklichkeit beschaffen sind, lässt sich noch nicht mit aller Sicherheit sagen, dagegen kann man auf Grund des bei der Dehydrierung der Agathen-disäure neben XIII und XV entstehenden Kohlenwasserstoffs C₁₇H₂₀ und seines Oxy-

¹⁾ Die Ziffern 5 und 6 beziehen sich hier natürlich auf die beim Naphtalinring übliche Nummerierung (vgl. XIII).

dationsproduktes die sehr wahrscheinliche Annahme machen, dass die eine Seitenkette als Methylgruppe (bzw als Methylengruppe) in Stellung 6 des hydrierten Naphtalinringes und die andere als eine mindestens fünf Kohlenstoffatome enthaltende Seitenkette in Stellung 5 desselben anwesend ist, was zur Formel XIV für $C_{17}H_{20}$ und XVI für sein Oxydationsprodukt, die Keto-dicarbonsäure $C_{16}H_{12}O_5^1$, führen würde. Von allen denkbaren Kombinationen lässt nur die Formel XIV die Entstehung einer Keto-dicarbonsäure dieser Bruttoformel zu²).

Es bliebe so noch der Bindungsort der beiden Carboxylgruppen und eines durch obige Umsetzungen noch nicht näher bestimmten Kohlenstoffatoms zu ermitteln. Unter Berücksichtigung der sich aus den eingangs beschriebenen Eigenschaften der Ester der Säuren XI und XII ergebenden Forderungen und unserer allgemeinen Arbeitshypothese über den Aufbau der Polyterpene aus Isoprengerüsten ergeben sich für die Verteilung der eben erwähnten drei Kohlenstoffatome die beiden durch die Schemata XVIII und XIX ausgedrückten Möglichkeiten:

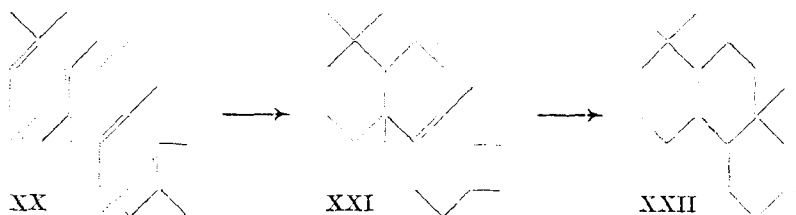


Die beiden Kohlenstoffgerüste XVIII und XIX unterscheiden sich also nur durch die verschiedene Stellung des einen Kohlenstoffatoms an den beiden Kondensationsstellen des hydrierten Naphtalingerüstes. Wenn wir in den Formeln XI und XII das Schema XVIII vorläufig als das wahrscheinlichere vorgezogen haben, so war dafür lediglich die Analogie mit dem Bau anderer Naturkörper massgebend. Das Kohlenstoffgerüst XVIII kann man sich nämlich aus einer Kette von 4 regelmässig aufeinander folgenden Isoprenengerüsten (XX) aufgebaut denken, die bei gleichartiger Lagerung der Doppelbindungen, wie sie von den aliphatischen Mono- und Sequiterpenverbindungen her bekannt ist (z. B. Geraniol und Farnesol), durch Cyclisierung schliesslich einen Körper mit dem Kohlenstoffgerüste der Isoagathendisäure (XXII³) liefern müsste:

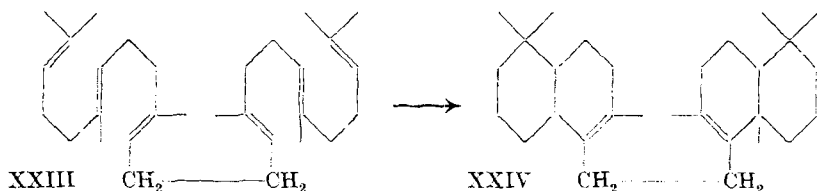
¹) Vgl. Helv. **13**, 1417 (1930).

²) Die Anwesenheit eines Fünfringes wird aus der Resistenz des Kohlenwasserstoffs $C_{17}H_{20}$ gegen weitergehende Dehydrierung gefolgert.

³) Vgl. dasselbe mit XII.



Als Zwischenstufe würde das Kohlenstoffgerüst der Agathendisäure auftreten (XXI). Dieser hier hypothetisch angenommene Cyclisierungsvorgang ist nun anscheinend beim Squalen verwirklicht worden. Auf Grund der Arbeiten von *Heilbron*¹⁾ sowie *Karrer*²⁾ und deren Mitarbeiter ist für Squalen die Formel XXIII sichergestellt. Dem bei der Cyclisation daraus entstehenden Tetracyclo-squalen¹⁾ sollte die Formel XXIV zukommen, die das gleiche Bauprinzip wie die Agathendisäure aufweist und die beim Dehydrieren des Tetracyclo-squalens mit Schwefel oder Selen beobachtete Bildung des 1,5,6-Trimethyl-naphtalins erklärt¹⁾:



Die hier geschilderten Zusammenhänge sollen in verschiedenen Richtungen experimentell weiter verfolgt werden.

Experimenteller Teil.

Quantitative Verseifungsversuche.

Alle Versuche wurden so ausgeführt, dass man die Substanz mit alkoholischer Natronlauge kochte und dann mit Salzsäure zurücktitrierte. Gleichzeitig wurde die alkoholische Lauge für sich gleich lang gekocht und zurücktitriert. Die Differenz ergab so die Menge des von der Substanz verbrauchten Alkalis.

Nachdem ein orientierender Versuch ergeben hatte, dass der Dimethylester der Agathendisäure schon bei viertelstündigem Kochen mit 0,1-n. alkoholischer Natronlauge 1 Mol Alkali verbraucht, wurde das Kochen bei zwei Versuchen längere Zeit fortgesetzt:

0,2301 g Subst. wurden 6 Stunden mit 20 cm³ 0,1030-n. alkohol. NaOH gekocht, wobei 6,67 cm³ 0,1-n. Lauge verbraucht wurden. Ber. für 1 Mol 6,36 cm³.

0,1551 g Subst. wurden 12 Stunden mit 20 cm³ 0,1030-n. alkohol. NaOH gekocht, wobei 4,05 cm³ 0,1-n. Lauge verbraucht wurden. Ber. für 1 Mol 4,28 cm³.

¹⁾ Soc. 1930, 2546 und frühere Arbeiten.

²⁾ Vortrag in der Zürcher Chem. Gesellschaft und Helv. 14, 78 (1931).

Der Nor-agathensäure-methylester zeigt bei 50-stündigem Kochen mit 1,276-n. alkoholischer Natronlauge keinen Alkaliverbrauch. Ebenso wenig war bei 50-stündigem Kochen des Dimethylesters der Iso-agathen-disäure und des Nor-iso-agathensäure-methylesters mit der gleichen Lauge eine Verseifung bemerkbar.

Veresterung der Agathen-disäure mit Dimethyl-sulfat.

300 g fein gepulverter Agathen-disäure vom Smp. 203° wurden bis zur vollständigen Auflösung mit einer Lösung von 84 g Natriumhydroxyd in 1800 cm³ Wasser geschüttelt. Dazu wurden unter kräftigem Schütteln 276 g Dimethylsulfat ($2\frac{1}{5}$ Mol) in einigen Portionen zugefügt. Nach etwa 10 Minuten beginnt sich deutlich der Ester abzuschcheiden. Es wurde während 2 Stunden weiter geschüttelt, die letzte Stunde unter Erwärmen auf 60°. Die abgeschiedene gelb gefärbte, halbfeste Masse extrahierte man mit Äther. Die ätherische Lösung wurde dann mit 5-proz. Natronlauge und Äther so lange geschüttelt, bis sie vollständig frei war von Harzsäure. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Abdampfen des Lösungsmittels wurde im Hochvakuum destilliert, wobei der Dimethylester vollständig zwischen 196—198° (0,6 mm) übergeht. Die Ausbeute betrug 209 g (= 65%).

Bouveault'sche Reduktion des Dimethylesters der Agathen-disäure.

96 g des Dimethylesters gelöst in 380 cm³ absoluten Alkohols wurden ziemlich rasch zu 288 g Natrium zulaufen gelassen. Die Mischung wurde im Ölbad auf 115—120° erwärmt, während man im Laufe von 4 Stunden 2300 cm³ absoluten Alkohols zulaufen liess. Es wurde zum Schlusse noch auf etwa 120—130° erwärmt, bis das ganze Natrium in Lösung gegangen war. Nach dem Zusatz von 380 cm³ Wasser wurde zur Verseifung der leichtverseifbaren Estergruppe 1½ Stunden gekocht. Der Alkohol wurde dann durch Destillation mit Wasserdampf entfernt und der zähflüssige dunkel gefärbte Rückstand in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde abwechselnd mit Wasser und verdünnter Natronlauge geschüttelt, bis sie frei von Harzsäure war. Nach dem Verdampfen der ätherischen Lösung erhielt man die neutralen Reduktionsprodukte als braun gefärbtes zähflüssiges Öl (= 32 g). Die in der alkalischen Lösung enthaltenen sauren Anteile wurden durch Ansäuern mit Salzsäure und Aufnehmen in Äther gewonnen. Über die weitere Verarbeitung dieser Produkte orientieren die folgenden Abschnitte.

Neutrale Produkte der Bouveault'schen Reduktion des Dimethylesters der Agathen-disäure.

Die oben erhaltenen neutralen 32 g wurden bei 0,3 mm Druck in folgende Fraktionen zerlegt:

1. 188—191°, 1,2 g 2. 191—197°, 25,0 g 3. 197—200°, 3,2 g 4. 200—215°, 0,8 g.

Oxy-dihydro-agathensäure-methylester(II). Die aus einer schwach grünlich gefärbten zähen Flüssigkeit bestehende Fraktion 2 wurde nochmals destilliert, wobei man einen zwischen 197—199° (0,4 mm) siedenden Anteil von 24,4 g abtrennte, der folgende Daten aufwies:

$$d_4^{14} = 1,029, \quad n_D^{14} = 1,5086$$

Um noch etwa vorhandene leicht verseifbare Anteile vollständig zu entfernen, wurde das Produkt 4 Stunden mit 20-proz. alkoholischer Kalilauge gekocht. Nach dem Entfernen des Alkohols mit Wasserdampf wurde der Rückstand auf saure und neutrale Anteile aufgearbeitet, wobei nur geringe Spuren der ersteren erhalten wurden.

Das so gewonnene neutrale Produkt wurde weiter über die Phtalestersäure gereinigt, zu deren Bildung man es 3 Stunden mit der gleichen Gewichtsmenge Phtalsäure-anhydrid auf 150—160° erhitze. Die Reaktionsmasse wurde mit Sodalösung unter Erwärmen geschüttelt, wobei klare Lösung eintrat. Auch beim Verdünnen mit viel Wasser findet keine Abscheidung Platz. Durch Schütteln mit Äther konnten der Lösung nur etwa 0,2 g eines neutralen Öls entzogen werden, das nicht weiter untersucht wurde. Die Sodalösung wurde mit Salzsäure angesäuert und die abfiltrierte körnige Fällung der Phtalestersäure durch mehrstündiges Kochen mit 20-proz. alkoholischer Kalilauge verseift. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das neutrale Verseifungsprodukt im Hochvakuum destilliert, wobei es zwischen 193—195° (0,2 mm) als farblose zähe Flüssigkeit siedet.

0,1750 g Subst. gaben 0,4818 g CO₂ und 0,1678 g H₂O

C ₂₁ H ₃₆ O ₃	Ber. C 75,01	H 10,77%
C ₂₁ H ₃₄ O ₃	„ „ 75,46	„ 10,27%
Gef. „	75,08	„ 10,73%

$$d_4^{15} = 1,026, \quad n_D^{15} = 1,5076 \quad M_D \quad \text{Ber. für } C_{21}H_{33}O_3 \left| \begin{smallmatrix} \overline{1} \\ \overline{2} \end{smallmatrix} \right. = 97,49 \quad \text{Gef.} = 97,57$$

$$\text{Ber. für } C_{21}H_{34}O_3 \left| \begin{smallmatrix} \overline{1} \\ \overline{2} \end{smallmatrix} \right. = 97,02, \quad \text{Gef.} = 96,99$$

Die gute Übereinstimmung dieser Konstanten mit denen des noch nicht über die Phtalestersäure gereinigten Destillats spricht für die grosse Reinheit des letzteren. Obwohl wir das Produkt nicht katalytisch hydriert hatten, ist wohl im Anschluss an die unten beim Dioxy-dihydro-agathen erhaltenen Resultate anzunehmen, dass es sich auch in diesem Falle um das Dihydroprodukt der Formel C₂₁H₃₆O₃, den Oxy-dihydro-agathensäure-methylester handelt.

Dioxy-dihydro-agathen (III). Die bei 197—200° (0,3 mm) siedende Fraktion 3, die offenbar aus einem Gemische der 2. und 4. Fraktion besteht, wurde nicht näher untersucht. Die oberhalb 200° siedende Fraktion 4 war dunkler gelb gefärbt als die tiefer siedenden und beinahe fest. Als man die auf 0° gekühlte ätherische Lösung bis zur eintretenden Trübung mit Petroläther versetzte, schied sich ein Öl ab, das nach mehrtägigem Stehen krystallisierte. Die Krystalle wurden durch Ausbreiten auf einer porösen Platte von anhaftendem Öl befreit und dann durch Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Chloroform und Petroläther weiter gereinigt. Es werden so bei Wiederholung des Umlösens farblose Nadelchen vom Smp. 112—113° erhalten. Die Substanz ist in Alkohol, Äther und Äthylacetat noch leichter löslich als in Chloroform und in Petroläther fast unlöslich. Mit Tetranitro-methan gibt sie eine Gelbfärbung.

3,470 mg Subst. gaben 9,855 mg CO ₂ und 3,70 mg H ₂ O	
3,460 mg Subst. gaben 9,820 mg CO ₂ und 3,62 mg H ₂ O	
C ₂₀ H ₃₆ O ₂ (III) Ber. C 77,84	H 11,77%
C ₂₀ H ₃₄ O ₂ „ „ 78,36	„ 11,20%
Gef. „ 77,46; 77,40	„ 11,93; 11,71%

Im Zusammenhange mit dem Resultat der katalytischen Hydrierung steht es fest, dass hier die wasserstoffreichere einfach ungesättigte Verbindung vorliegt. 5 g dieser Substanz wurden nach zweimaliger Destillation im Hochvakuum in Essigesterlösung in Gegenwart von 0,1 g Platinoxid katalytisch hydriert. Es wird bei Zimmertemperatur sehr rasch die 1 Mol entsprechende Menge Wasserstoff aufgenommen. Erwärmen auf 60°, Aktivieren des Katalysators durch Schütteln mit Luft und Zusatz frischen Platinoxids führte zu keiner weiteren Wasserstoffaufnahme. Das nach dem Verdampfen des Lösungsmittels zurückbleibende zähflüssige farblose Öl gibt mit Tetranitro-methan nur eine ganz geringfügige Färbung. Beim Destillieren siedet die ganze Menge zwischen 192—194° (0,2 mm) als farbloses zähflüssiges Öl. Aus Äthyl- oder Methylalkohol konnte die Substanz nicht krystallisiert erhalten werden. Dagegen beim Versetzen der konzentrierten auf 0° abgekühlten ätherischen Lösung mit Petroläther bis zur eintretenden Trübung und kräftigem Schütteln des Gemisches wurden farblose bei 90—94° schmelzende Nadelchen abgeschieden, deren Schmelzpunkt nach zwei weiteren Krystallisationen auf 107—108° stieg. Die Substanz gab mit Tetranitro-methan keine Gelbfärbung mehr und erwies sich nach der Methode von Zeisel als methoxylfrei.

3,778 mg Subst. gaben 10,68 mg CO ₂ und 4,22 mg H ₂ O	
C ₂₀ H ₃₈ O ₂ Ber. C 77,34	H 12,34%
Gef. „ 77,10	„ 12,49%

Es liegt hier also das Dioxy-tetrahydro-agathen (V) vor.

Saure Produkte der Bouveault'schen Reduktion des Dimethylesters der Agathen-disäure.

Die ätherische Lösung dieser Produkte, deren Gewinnung oben beschrieben ist, wurde gut mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und dann verdampft. Die erhaltene braune, zähe Masse wurde im Hochvakuum destilliert, wobei heftige Gasentwicklung (wohl Kohlendioxyd) zu beobachten war. Man erhielt so 60 g eines zwischen 169—250° (0,2 mm) siedenden Destillats. Dasselbe wurde in Äther gelöst und die Lösung wiederholt mit 5-proz. Natronlauge und Wasser geschüttelt, bis das abgetrennte Wasser neutrale Reaktion anzeigte. Über die weitere Verarbeitung der alkalischen und wässrigen Auszüge wird unten berichtet. Die die neutralen Produkte der Zersetzung enthaltende ätherische Lösung wurde verdampft und der 10,1 g betragende ziemlich leichtflüssige schwach gelb gefärbte Rückstand im Hochvakuum destilliert. Davon sotten 7,4 g als farbloses Öl bei 146—148° (0,1 mm) und der Rest bis gegen 200°. Nach nochmaliger Destillation, wobei der Siedepunkt sich nicht änderte, wurde die 146—148°-Fraktion genauer untersucht.

0,1180 g Subst. gaben 0,3416 g CO₂ und 0,1127 g H₂O

0,0679 g Subst. gaben 0,1961 g CO₂ und 0,0643 g H₂O

C₂₀H₃₂O₂ Ber. C 78,86 H 10,61%

Gef. „ 78,96; 78,75 „ 10,69; 10,59%

$d_4^{11} = 1,002$, $n_D^{11} = 1,5082$, M_D Ber. für C₂₀H₃₂O₂ = 90,88. Gef. = 90,57.

Es liegt hier also der gleiche Nor-agathensäure-methylester (VI) vor, den man erhalten kann durch Zersetzung der Agathen-disäure und Veresterung der entstehenden Nor-agathensäure¹⁾. Dass auch die obige Substanz die schwer verseifbare Estergruppe enthält, folgt aus dem Resultat des 12-stündigen Kochens derselben mit 1,0-n. alkoholischer Natronlauge, wobei kein Alkaliverbrauch konstatiert werden konnte.

Der nach der oben beschriebenen Destillation der sauren Produkte von der Bouveault'schen Reduktion im Hochvakuum in den alkalischen Auszug übergehende Anteil wurde durch Ansäuern mit Salzsäure ausgefällt und in Äther aufgenommen. Der dunkel gefärbte Rückstand wurde wieder im Hochvakuum destilliert, wobei eine schwache Zersetzung unter geringer, aber doch deutlicher Gasentwicklung stattfand. Auch bei mehrmaliger Wiederholung der Destillation findet immer noch Zersetzung statt. Da sich die Substanz nicht durch Krystallisation aus einem Lösungsmittel reinigen liess, kann das Analysenresultat, der bei 210—212° (0,1 mm) siedenden Hauptfraktion, nur mit Vorbehalt gedeutet werden.

¹⁾ A. 469, 188 (1929).

0,1449 g Subst. gaben	0,3850 g CO ₂ und	0,1288 g H ₂ O
0,1037 g Subst. gaben	0,2755 g CO ₂ und	0,0922 g H ₂ O
C ₂₁ H ₃₂ O ₄ (VII)	Ber. C 72,35	H 9,27%
C ₂₁ H ₃₄ O ₄	„ „ 71,93	„ 9,79%
	Gef. „ 72,47; 72,46	„ 9,95; 9,96%

Wenn man bedenkt, dass dieser Substanz in geringer Menge der viel kohlenstoffreichere Monoester, entstanden durch partielle Kohlendioxydabspaltung beigemischt sein könnte, so gewinnt die wasserstoffreichere Formel an Wahrscheinlichkeit. Es könnte also somit der Monoester der Dihydro-agathen-disäure (VII) vorliegen.

Methylierung der Nor-agathensäure mit Dimethylsulfat.

135 g der Säure wurden in der oben beschriebenen Weise mit Dimethylsulfat methyliert. Nach 4-stündigem Schütteln wurde der abgeschiedene Ester in Äther aufgenommen, die Lösung mit Lauge und Wasser gewaschen. Bei der Destillation des neutralen Anteils erhält man 93 g des Methylesters vom Sdp. 160—161° (0,7 mm) (Ausbeute 66%). Aus der alkalischen Lösung kann der Rest der Säure regeneriert werden.

Es wurde versucht den Ester nach der *Bouveault'schen* Methode zu reduzieren, aber von 60 g des angewandten Esters erhielt man 54 g unverändert zurück, so dass vorläufig die Reaktion nicht weiter verfolgt wurde.

Bouveault'sche Reduktion des Dimethylesters der Iso-agathen-disäure.

Der für diese Zwecke verwendete Dimethylester wurde aus der Säure durch Methylieren mit Dimethylsulfat hergestellt¹⁾.

70 g des Dimethylesters wurden in 700 cm³ absoluten Alkohols gelöst und ziemlich rasch zu 200 g Natrium zulaufen gelassen. Nachdem die Reaktion nachgelassen hatte, erhitzte man das Reaktionsgemisch im Ölbad auf 110° und brachte das Natrium durch Zusatz von 2000 cm³ Alkohol im Laufe von 5 Stunden zur Auflösung, wobei die Temperatur des Ölbad allmählich auf 120° gesteigert wurde. Es wurden darauf vorsichtig 400 cm² Wasser zugefügt und noch 1 Stunde gekocht. Den Alkohol entfernte man durch Destillation mit Wasserdampf. Der nach dem Erkalten zurückbleibende gelbe Kuchen wurde in Äther aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Die neutralen Produkte wurden im Hochvakuum (0,2 mm) destilliert unter Abtrennung folgender Fraktionen:

- | | | |
|---------------------|---------------------|---------------------|
| 1. 187—191°, 19,7 g | 2. 193—200°, 8,9 g | 3. 200—208°, 13,5 g |
| | 4. 208—209°, 11,2 g | |

Zusammen wurden also 53,3 g Destillat erhalten.

¹⁾ Helv. 13, 1419 (1930).

Die nochmalige Fraktionierung der Fraktion 1 lieferte einen kleinen bei 186—190° (0,4 mm) siedenden Vorlauf, der nach seinen Analysenwerten (C 78,3 und H 10,6%) wohl grösstenteils aus dem Wasserabspaltungsprodukt des Methylesters der Oxy-iso-agathensäure besteht ($C_{21}H_{32}O_2$, Ber. C 79,68 und 10,21%).

Der höhersiedende Teil der Fraktion 1 wurde mit Fraktion 2 vereinigt und nach mehrmaligem Fraktionieren ein bei 203—205° (0,3 mm) siedender Anteil abgetrennt (davon Analyse a). Durch Umkrystallisieren aus wässrigen Methylalkohol konnten daraus bei 125—126° schmelzende Krystalle in reichlicher Menge erhalten werden (davon Analyse b). Die Substanz gibt mit Tetranitromethan in Chloroformlösung eine starke Gelbfärbung.

a)	4,129 mg Subst. gaben 11,325 mg CO_2 und 3,935 mg H_2O
b)	3,570 mg Subst. gaben 9,83 mg CO_2 und 3,285 mg H_2O
$C_{21}H_{34}O_3$	Ber. C 75,45 H 10,25%
	Gef. „ a) 74,81; b) 75,10 „ a) 10,67; b) 10,30%

In den Krystallen liegt also der reine Methylester der Oxy-iso-agathensäure (VIII) vor, der auch in der Rohfraktion stark angereichert ist.

Die Fraktionen 3 und 4 bestehen aus einer farblosen glasigen Masse, die leicht gepulvert werden konnte. Man löste die Substanz in wenig Äther auf, fügte tief siedenden Petroläther (40—60°) bis zur Entstehung einer geringen Trübung zu und kühlte unter kräftigem Schütteln mit Eis ab. Dabei schied sich ein Öl aus, das bald zu Büscheln von Nadeln erstarrte. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus wässrigem Methylalkohol wurde ein Smp. von 172—173° erreicht. Die Substanz gibt in Chloroformlösung mit Tetranitromethan eine kräftige Gelbfärbung.

	3,831 mg Subst. gaben 10,90 mg CO_2 und 3,86 mg H_2O
	3,720 mg Subst. gaben 10,60 mg CO_2 und 3,80 mg H_2O
$C_{20}H_{34}O_2$	Ber. C 78,36 H 11,19%
	Gef. „ 77,80; 77,71 „ 11,30; 11,43%

Die Analyse stimmt danach ungefähr auf das Dioxy-iso-agathen (IX). Es ist hier wie auch oben beim Dioxy-dihydro-agathen der Kohlenstoffwert etwas zu tief, was wohl auf eine geringe Verunreinigung hindeuten dürfte, die trotz wiederholten Umkrystallisierens nicht zu entfernen war.

Behandlung des Methylesters der Oxy-iso-agathensäure mit Ameisensäure.

Die tiefer und die höher siedenden Anteile, herrührend von der fraktionierten Destillation der Fraktionen 1 und 2 von der *Bouveault'schen* Reduktion des Dimethylesters der Iso-agathendisäure,

wurden getrennt mit Ameisensäure behandelt, und da man bei der Destillation des Einwirkungsproduktes Fraktionen von gleichem Siedepunkt erhielt, so wurden dieselben vereinigt und einer zweimaligen fraktionierten Destillation unterworfen.

Es wurden so zusammen 14 g des ursprünglichen bis 200° (0,2 mm) siedenden Gemisches 3½ Stunden mit der vierfachen Menge 99-proz. Ameisensäure erhitzt, wobei unter Braunfärbung eine klare Lösung entstanden war. Aufgearbeitet wurde durch Versetzen mit viel Wasser, Ausziehen mit Äther und Waschen mit Sodalösung. Bei der Destillation im Hochvakuum findet starke Zersetzung unter Gasentwicklung statt, der zurückbleibende Destillationsrückstand ist aber nur ganz gering (weniger als 10%). Nach mehrmaligem Fraktionieren sotten schliesslich 10 g zwischen 145—167° (0,4 mm) und davon 8 g bei 155—160°. Von letzterem Anteil wurde nochmals eine bei 155—158° (0,4 mm) siedende Mittelfraktion herausdestilliert und analysiert.

4,612 mg Subst. gaben	13,43 mg CO ₂ und	4,345 mg H ₂ O
3,361 mg Subst. gaben	9,79 mg CO ₂ und	3,18 mg H ₂ O
C ₂₁ H ₃₂ O ₂ (X)	Ber. C 79,68	H 10,21%
C ₂₁ H ₃₄ O ₂ (Xa)	„ „ 79,18	„ 10,77%
	Gef. „ 79,42; 79,44	„ 10,54; 10,59%

Wir haben es also vielleicht mit einem Gemische der Methyl-ester der Dehydro-iso-agathen-säure (X) und der Iso-agathen-säure (Xa) zu tun.

Dehydrierung des Dehydro-iso-agathensäure-methylesters (X, ev. gemischt mit Xa).

4,4 g Substanz wurden nach der *Diels'schen* Methode mit 5 g Selen 30 Stunden von 260—340° erhitzt. Der ätherische Auszug des Dehydrierungsprodukts ist gelbbraun und zeigt eine starke Fluoreszenz. Die nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibenden 1,8 g ergaben bei der Destillation im Hochvakuum 1,4 g eines kristallisierten Destillats. Dasselbe wurde über Natrium destilliert, wobei man 0,1 g eines bei 130—160° (0,2 mm) siedenden flüssigen Vorlaufs und 1,1 g eines vollständig erstarrenden Anteils vom Sdp. 160—165° erhielt. Letzterer wurde mehrmals aus heissem absoluten Alkohol umkristallisiert, wobei schliesslich ein konstant bleibender Smp. von 142—143° erreicht wurde. Der Analyse nach liegt ein Methyl-pimanthren vor.

3,550 mg Subst. gaben	12,05 mg CO ₂ und	2,29 mg OH ₂
C ₁₇ H ₁₆	Ber. C 92,58	H 7,31%
	Gef. „ 92,55	„ 7,20%

Wird der Kohlenwasserstoff mit 1 Mol Pikrinsäure in konzentrierter siedendheisser alkoholischer Lösung zusammengebracht,

so scheiden sich beim Erkalten gelbrote Nadelchen vom Smp. 161 bis 163° ab, die wohl das Pikrat desselben darstellen und sich beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol unter Aufhellung zersetzen, so dass nach mehrmaligem Umkrystallisieren reine Pikrinsäure übrig bleibt.

Oxydation mit Chromsäure. 1,7 g des reinen Kohlenwasserstoffs wurden in 6 cm³ Eisessig suspendiert und mit einer Lösung von 3,3 g Chromtrioxyd in 18 cm³ Eisessig und 4 cm³ Wasser allmählich versetzt. Dabei wird die Reaktion durch Kühlen mit Wasser gemässigt. Schliesslich erhitze man das Reaktionsgemisch 6 Stunden auf dem Wasserbade. Nach eintägigem Stehen in der Kälte wurden die abgeschiedenen Krystalle des Chinons abfiltriert und aus absolutem Alkohol, worin sie nur wenig löslich sind, umkrystallisiert. Die rot gefärbte Substanz schmilzt bei 194°.

Es wurde daraus direkt das Chinoxalin hergestellt. 0,15 g des Chinons löste man in wenig heissem Eisessig und fügte eine konzentrierte Lösung von 0,08 g o-Phenylendiamin in Alkohol zu. Nach etwa einstündigem Kochen wurden die in Büscheln abgeschiedenen nadelförmigen Krystalle, die grünlich gefärbt sind, abfiltriert und durch wiederholtes Umkrystallisieren aus einem Gemische von Chloroform und Alkohol gereinigt, wobei schliesslich ein Smp. von 131—132° erreicht wurde.

3,761 mg Subst. gaben 11,80 mg CO ₂ und 1,84 mg H ₂ O	
C ₂₃ H ₁₅ N ₂	Ber. C 85,69 H 5,62%
	Gef. „ 85,55 „ 5,47%

Krystallographische Daten der Tetrahydro-nor-agathensäure.

Die früher¹⁾ beschriebene, bei 133° schmelzende Säure wurde von Frl. S. Nanninga, Mineralog. geolog. Institut der Universität Utrecht (Direktion Prof. L. M. R. Rutten) krystallographisch untersucht, wobei folgende Beobachtungen gemacht wurden:

„Die verschiedenen Individuen gaben gut übereinstimmende Resultate und zeigten rhombische Symmetrie. Die Krystalle sind nach der c-Achse gestreckt mit der vorherrschenden Form 100. Die anderen Formen sind 110 und 121. Die Normalenwinkel, welche mittels des zweikreisigen Goniometers gemessen wurden, waren:

Normalenwinkel (100), (110) : 58°35' (±10')
 Normalenwinkel (100), (120) : 72°12' (±5'), (120) ist nicht anwesend
 Normalenwinkel (120), (121) : 42°19' (±15')

Es sind hier Mittelwerte von Messungen an 5 verschiedenen Krystallen angegeben. Die maximal beobachteten Abweichungen sind in Klammern gesetzt.

Das Achsenverhältnis ergibt sich hieraus als a:b:c = 1,637:1:0,523 (vgl. Figur 1).

¹⁾ A. 469, 191 (1929).

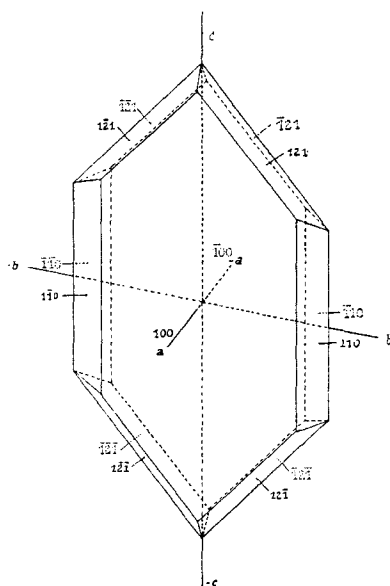


Fig. 1.

Tetrahydro-nor-agathensäure.

Optische Messungen. Mittels des Totalrefraktometers nach *Abbé-Pulfrich* konnten die Werte der drei Hauptbrechungsindices bestimmt werden:

$$n_a = 1,620, n_b = 1,642, n_c = 1,695.$$

Ein brauchbares Achsenbild konnte nicht erzielt werden, es war nur festzustellen, dass der evidente Achsenwinkel etwas grösser als $26^{\circ}35'$ war.“

Die Mikroanalysen wurden von Dr. *M. Furter* ausgeführt.

Utrecht, Organisch-chemisches Laboratorium der Universität und
Zürich, Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie der
Eidg. Techn. Hochschule.

Über die Einwirkung von Äthylnitrat auf Phenylhydrazin bei Gegenwart von Natriumäthylat

von **Eugen Bamberger** und **Otto Billeter**.

(26. XII. 30.)

Die nachfolgenden Versuche sind aus dem Wunsche hervorgegangen, ein in der Seitenkette — voraussichtlich in α -Stellung¹⁾ —

¹⁾ Bei Nitrosierung von $\text{Ph} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$ wird diese substituiert, A. 375, 317 (1910). siehe dagegen *J. Thiele*, B. 41, 2806 (1908). Wenn in den Zitaten die Namen der Autoren fehlen, sind stets *Eug. Bamberger* oder er und seine Mitarbeiter gemeint. Über seine Nichtberücksichtigung anderer Verfasser s. B. 52, 1096, Note 4 (1919).

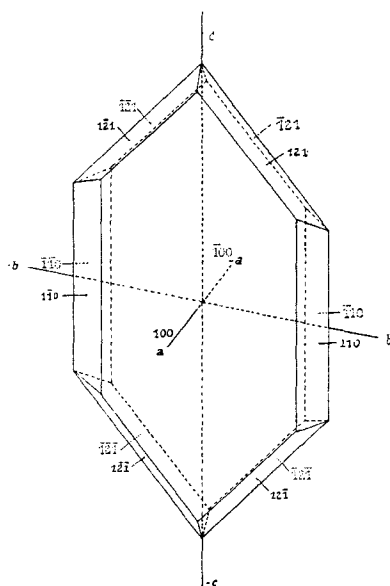


Fig. 1.

Tetrahydro-nor-agathensäure.

Optische Messungen. Mittels des Totalrefraktometers nach *Abbé-Pulfrich* konnten die Werte der drei Hauptbrechungsindices bestimmt werden:

$$n_a = 1,620, n_b = 1,642, n_c = 1,695.$$

Ein brauchbares Achsenbild konnte nicht erzielt werden, es war nur festzustellen, dass der evidente Achsenwinkel etwas grösser als $26^{\circ}35'$ war.“

Die Mikroanalysen wurden von Dr. *M. Furter* ausgeführt.

Utrecht, Organisch-chemisches Laboratorium der Universität und
Zürich, Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie der
Eidg. Techn. Hochschule.

Über die Einwirkung von Äthylnitrat auf Phenylhydrazin bei Gegenwart von Natriumäthylat

von **Eugen Bamberger** und **Otto Billeter**.

(26. XII. 30.)

Die nachfolgenden Versuche sind aus dem Wunsche hervorgegangen, ein in der Seitenkette — voraussichtlich in α -Stellung¹⁾ —

¹⁾ Bei Nitrosierung von $\text{Ph} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$ wird diese substituiert, A. 375, 317 (1910). siehe dagegen *J. Thiele*, B. 41, 2806 (1908). Wenn in den Zitaten die Namen der Autoren fehlen, sind stets *Eug. Bamberger* oder er und seine Mitarbeiter gemeint. Über seine Nichtberücksichtigung anderer Verfasser s. B. 52, 1096, Note 4 (1919).

nitriertes Phenylhydrazin $\text{Ph} \cdot \text{N}(\text{NO}_2) \cdot \text{NH}_2$ (N-Amino-phenyl-nitramin, tautomer mit Imino-phenyl-nitronsäure-imid



kennen zu lernen und es mit Phenyl-nitramin $\text{Ph} \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}_2$ (tautomer mit Diazobenzolsäure, Imino-phenyl-nitronsäure



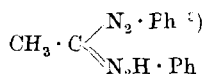
zu vergleichen.

Es sei gleich vorausgeschickt, dass uns die Darstellung dieses Körpers nicht nur nicht gelang, sondern, dass nicht einmal seine Entstehung behauptet werden kann. *Claisen's* Spuren folgend, der den Weg „alkalischer Nitrosierung“ so erfolgreich beschritt¹⁾, wählten wir den von *Angeli* zuerst benützten der „alkalischen Nitrierung“, indem wir ein Gemisch von Phenylhydrazin und Äthyl-nitrat der Einwirkung von Natriumäthylat überliessen.

Es entstanden orangegelbe, bei 125° ²⁾ schmelzende Krystalle *K* von amphoterem Charakter, die sich in alkoholischer Lösung auf Zusatz von etwas konz. Salzsäure (bzw. Natronlauge) violettrot (bzw. dunkelrot) färben, in kalter 2-n. HCl nur wenig (mit schwach violetter Farbe) löslich sind und beim Erwärmen mit der Säure Diazoniumchlorid erzeugen, während beim Erhitzen mit konz. Salzsäure Phenylhydrazin entsteht (als Benzylidenderivat und durch Stickstoff-Bestimmung identifiziert).

Neben *K* isolierten wir Natriumnitrit, Benzol, Anilin, β -Acetyl-phenylhydrazin $\text{Ph} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)$, kleine Mengen Phenyl-azid $\text{Ph} \cdot \text{N}_3$, Azobenzol, äusserst wenig bei 70° konstant schmelzende Blättchen — sehr wahrscheinlich Diphenyl —, Essigsäure und Stickstoff. Bei dem unfertigen, nur orientierenden Charakter der Versuche ist es wahrscheinlich, dass andere Stoffe übersehen sind.

Die Krystalle *K* erwiesen sich als Methyl-formazyl



Ihrer zunächst befremdlich erscheinenden Bildung aus Phenylhydrazin, Äthyl-nitrat und Natriumäthylat glauben wir nachfolgende Deutung geben zu dürfen; sie hat den Vorzug, experimentell kontrollierbar und auch teilweise stützbar zu sein und zugleich den genetischen Zusammenhang mit den übrigen Produkten dem Verständnis näher zu bringen.

¹⁾ Zu *Claisen* s. B. **42**, 3575, Note 5 (1909).

²⁾ Siehe B. **36**, 87 (1903), Smp. 123 bis $123,5^{\circ}$ und *Wedekind*, B. **30**, 2998 (1897), Smp. 120 bis 121° .

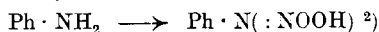
³⁾ Siehe B. **27**, 154 (1894); **36**, 87 (1903); J. pr. [2] **64**, 213 (1901); *Wedekind*, B. **30**, 2998 (1897).

Besprechung der von uns nachgewiesenen und fast ausnahmslos rein isolierten Produkte.

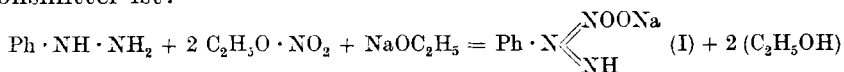
Sie sind im folgenden (sub. 1—8) durch *Kursivdruck* gekennzeichnet.

1.

Entsprechend der „alkalischen Nitrierung“ des Anilins¹⁾ in der Seitenkette, d. h. der Synthese der Diazobenzolsäure

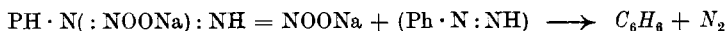


betrachten wir als erste Phase die Bildung des Salzes vom Iminophenyl-nitronsäure-imid, das voraussichtlich ein kräftiges Oxydationsmittel ist:

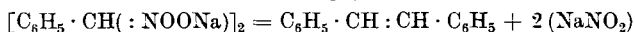


2.

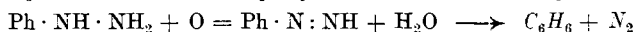
Salz I zersplittert (zum Teil) spontan³⁾ in Natriumnitrit und *Angeli's* Phenyl-diimid, das (nach dem gleichen Autor) in Benzol und Stickstoff zerfällt:



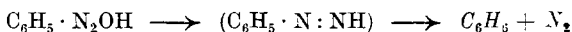
Die analoge Abspaltung von NaNO_2 ist von *E. Bamberger* bei einer C-Nitronsäure⁴⁾ festgestellt: Benzyliden-nitronsäure (aci-Phenyl-nitromethan) wird durch Natriumhydroxyd (in geringem Betrag) in Nitrit und Stilben zerlegt, offenbar nach der Gleichung⁵⁾:



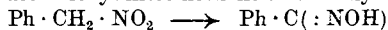
Die Oxydation des Phenylhydrazins zum Phenyl-diimid,



kann erfolgen (direkt) auf Kosten des Nitronimids I oder (indirekt) des noch zu besprechenden n-Diazotats (siehe unten sub 6); dieses ist nach neuesten Untersuchungen von *Angeli*³⁾ eine sehr wirksame Sauerstoffquelle:



¹⁾ Die Umlagerung des Phenyl-nitromethans in Benzhydroxamsäure



findet auch in saurer Lösung statt. Ob dabei die Nitronsäure $\text{Ph} \cdot \text{CH}(:\text{NOOH})$ intermediär entsteht, ist ungewiss. Siehe B. 35, 48 und folgende (1902); J. pr. [2] 101, 329 und dortige Zitate (1921).

²⁾ *A. Angeli*, s. auch B. 53, 2321 (1920).

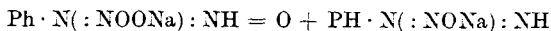
³⁾ *Angeli*, Rend. Okt. 1929, 321 und August 142.

⁴⁾ Wir unterscheiden C- und N-Nitronsäuren (Nomenklatur B. 35, 54 (1902), gekennzeichnet durch die Gruppen $>\text{C}(:\text{NOOH})$ bzw. $-\text{N}(:\text{NOOH})$.

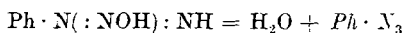
⁵⁾ Ich habe diese geringfügige Beobachtung seinerzeit *W. Wislicenus* privatim mitgeteilt, der sie zu einer eleganten Methode der Stilbendarstellung ausgearbeitet und B. 36, 1194, 1195 (1903) veröffentlicht hat, entgegen meiner Bitte, meinen Namen unerwähnt zu lassen.

3.

Reduktion von I zum zugehörigen Oxim unter Abgabe eines Sauerstoffatoms, das für verschiedene Zwecke Verwendung findet (siehe oben und später):



Dieses Oxim — ein Tautomeres des α -Nitroso-phenylhydrazins $\text{Ph} \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{NH}_2$ ¹⁾ — zerfällt bekanntlich sehr leicht in Wasser und Phenylazid, und zwar nicht nur in saurer, sondern auch in alkalischer²⁾ Lösung:



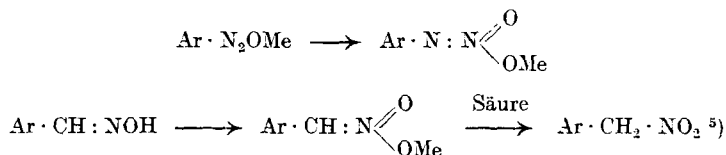
(vgl. unten sub 3). Soweit man nach den bisherigen Erfahrungen urteilen kann, steht das Verhalten von I nicht vereinzelt da: auch die N-Nitronsäure $\text{Ph} \cdot \text{N}:\text{NOOH}$, die Diazobenzolsäure³⁾, wird leicht zu ihrem Oxim, dem Isodiazotat $\text{Ph} \cdot \text{N}:\text{NONa}$, reduziert.

Eine Reihe von C-Nitronsäuren⁴⁾ — beispielsweise Benzyliden-nitron-säure (aci-Phenyl-nitromethan) — wird in gleichartiger Weise desoxydiert:

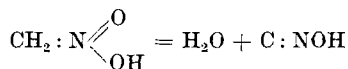


Offenbar ist den Nitronsäuren oxydativer Charakter eigen, eine für das vorliegende Strukturproblem beachtenswerte Tatsache (siehe unten sub 4, 5 und 6).

Umgekehrt nehmen Diazotate und Oxime Sauerstoff auf und verwandeln sich in N- bzw. C-Nitronsäuren (Diazosäuren bzw. aci-Nitroparaffine):



Der erste, der den Übergang einer C-Nitronsäure in ein Oxim beobachtete oder wenigstens sehr wahrscheinlich machte, war U. Ne⁶⁾. Nach ihm ist das primäre Spaltungstück, das beim Ansäuern einer alkalischen Nitromethanolösung entsteht — abgesehen von andersartigen, sogar quantitativ vorwiegenden Zersetzungen — Knallsäure:



¹⁾ A. 375, 333 (1910).

²⁾ E. Fischer, A. 190, 90 (1878); s. a. l. c. 375, 317 (1901).

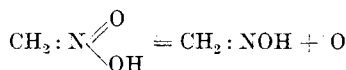
³⁾ B. 30, 1249, 1250 (1897); s. a. 27, 1181 (1894); 53, 2323 (1920).

⁴⁾ B. 33, 2047, 2056 bis 2058 (1900); J. pr. [2] 58, 333, 334 (1898); Hantzsch B. 29, 2252 (1896).

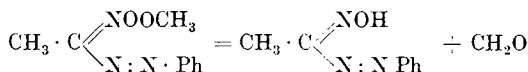
⁵⁾ B. 42, 3569, 3570 (1909); 45, 2054 (1912).

⁶⁾ A. 280, 275 (1894).

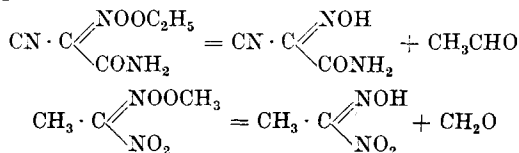
Die Knallsäure wird sofort zu Kohlendioxyd-oxim $O : C : NOH$ oxydiert, und zwar auf Kosten von unverändertem Nitromethan-natrium; dieses selbst wird dabei zu Formoxim reduziert:



Wir erinnern an diese Untersuchungen, weil auch sie den oxydativen Charakter der Nitronsäuren illustrieren. Die Neigung sowohl der C- (als anscheinend der N-)Nitronsäuren zur Umwandlung in die entsprechenden Oxime kommt auch in ihren Estern zum Ausdruck. Phenylazo-äthyliden-nitronsäure-methylester spaltet¹⁾ sich schon bei Behandlung mit kochendem Wasser, sogar beim Aufbewahren der trockenen Krystalle in Phenyl-azo-acetaldoxim und Formaldehyd:

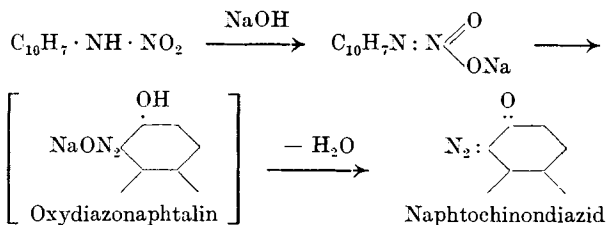


ein Zerfall, welcher der von *Seidel* (B. **25**, 431, 2756 (1892)) beobachteten, von *Nef* richtig gedeuteten Zersetzung des Fulminursäure-esters in Cyan-isonitroso-acetamid und Acetaldehyd oder des Nitro-äthyliden-nitronsäure-methylesters in Äthyl-nitronsäure und Formaldehyd entspricht:

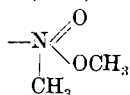


Das Verhalten der N-Nitronsäure-ester (Diazobenzolsäure-ester) beim trockenen Erhitzen im Glühröhrchen deutet auf einen grundsätzlich gleichartigen Spaltungsprozess. Auch Stäubchen entwickeln starken Geruch nach Formaldehyd, bzw. Acetaldehyd; ob das übrigbleibende Zerfallsstück Diazobenzol oder vielmehr dessen Zersetzungsprodukte enthält, konnte wegen Materialmangel nicht festgestellt werden (s. B. **53**, 2323 (1920)).

An dieser Stelle darf auch auf das Verhalten von α - und β -Naphthyl-nitramin in alkalischer Lösung hingewiesen werden, in der sie als Nitronate $C_{10}H_7 \cdot N : NOONa$ ²⁾ funktionieren:



¹⁾ B. **35**, 55, 68, 69, 82, 88 (1902); s. a. B. **34**, 577, 589 und dortige Zitate (1901); ferner B. **36**, 90, 91 (1903); **53**, 2323 (1920). Über intramolekulare Abspaltung von CH_2O s. a. B. **52**, 1099 (1919) und B. **32**, 1903 (1899). Auch die Aminoxyde (mit der Gruppe

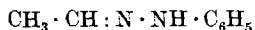


spalten beim Erhitzen CH_2O ab, B. **32**, 1886 (1899); B. **34**, 14, 24 (1901); **41**, 3294, 3295 (1908); **53**, 2324, auch dortige Note 3 (1920).

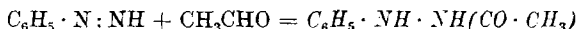
²⁾ B. **27**, 679 (1897); **30**, 1262 (1897); **55**, 3383 (1922). — J. pr. [2] **105**, 251, 266 (1923).

4.

Oxydation des Alkohols oder Natriumäthylats zu Acetaldehyd¹⁾,
der vom unangegriffenen Phenylhydrazin sofort als



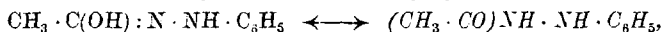
beschlaggenommen wird. Er könnte auch durch das als Oxydations-
produkt des Phenylhydrazins auftretende Phenyl-diimid (vgl. sub 2
und 6) als β -Acetyl-phenylhydrazin fixiert werden (vgl. sub 5):



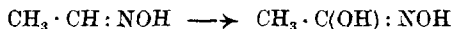
genau wie *Angeli* das als solches nicht fassbare Phenyl-diimid durch
Zusatz von Benzaldehyd in Form von β -Benzoyl-phenylhydrazin
„abfing“²⁾.

5.

Oxydation von $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$ (sub 4) zu



β -Acetyl-phenylhydrazin, welche ganz analog der Oxydation
des Acetoxims zu Acet-hydroxamsäure ist³⁾:



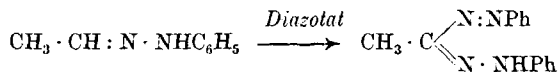
Andere Bildungsmöglichkeiten des β -Acetyl-phenylhydrazins
siehe Seite 228.

6.

Das dem Nitronsäure-imid I (s. sub 1, 2 und 3) entnommene
Sauerstoffatom kann nicht nur für die bisher genannten Zwecke
(sub 2, 3, 4 und 5), sondern zum Teil auch für die Oxydation des
Phenylhydrazins zu Phenyl Diazotat verwendet werden:



Der Nachweis des letzteren war wohl nur deshalb nicht möglich,
weil es sofort⁴⁾ vom Acetaldehyd-phenylhydrazon unter Bildung von
Methyl-formazyl⁵⁾ (als Endprodukt) beschlaggenommen wird:



¹⁾ Nachträglicher Zusatz zum druckfertigen Manuskript: Letztthin haben *Wieland*
und *Wieland* u. *Kerr* in einer ausgezeichneten Arbeit überzeugend nachgewiesen, dass bei
einer ähnlichen Reaktion (Einwirkung von NO auf Na-äthylat), das primäre Reaktions-
produkt ebenfalls Acetaldehyd ist, B. 61, 2382 (1928); B. 63, 570 (1930).

²⁾ Rend., August 1929, 142; B. 62, 2099 (1929).

³⁾ B. 33, 1781 (1900); 34, 2023, 2264 (1901); 35, 3884, 4294 (1902); 36, 701, 817,
3831 (1903); 42, 3569 (1909); 45, 2055 (1912) und Zitate in diesen Mitteilungen.

⁴⁾ n-Diazotat wird rasch durch Alkohol zerstört, B. 42, 3582, Note (1909), kommt
aber auch für andere Reaktionen in Betracht, wenn sie mit hinreichender Geschwindig-
keit verlaufen.

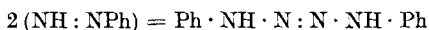
⁵⁾ Der „Reaktionsmechanismus der Formazylbildung“ ist unlängst von *M. Busch*
und *H. Pfeiffer* (B. 59, 1162 (1926)) in einer wichtigen Untersuchung klargelegt worden.

Dieser Vorgang ist (nicht mit Natriumäthylat, aber) mit wässrigem Natriumhydroxyd längst verwirklicht worden ¹⁾.

Übrigens ist normales Diazotat nach neuesten Untersuchungen von *Angeli* (s. sub 2; S. 221, Note 3), vermöge seiner oxydativen Eigenschaften selbst eine Sauerstoffquelle (siehe auch *Z. Jolles* und *J. Krugliakoff*, Rend. Jan. 1930, 197).

7.

Die Bildung erheblicher Mengen von Anilin aus dem Nitronsäureimid I oder (indirekt) aus n-Diazotat wird durch die mehrfach erwähnte Arbeit von *Angeli* (Rend. Okt. 1929, 321 und Aug. 142) verständlich (s. sub 2 und 6); das eine oder das andere dieser Oxydantien wird zum Teil reduziert zum Phenyl-diimid, welches nicht nur in Benzol und Stickstoff (sub 2 und 6) zerfallen, sondern nach Annahme dieses Autors sich auch zu einem Tetrazin-abkömmling polymerisieren kann.

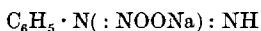


Das (nicht isolierte) Tetrazinderivat dissoziiert in Phenylazid und Anilin. Damit ist zugleich ein zweiter Weg eröffnet, der neben den oben sub 3 genannten zum Phenylazid offen steht.

8.

Die weiteren Produkte — Essigsäure (aus Acetaldehyd, sub 4), Diphenyl, Azobenzol, Nitrobenzol? — bedürfen keiner Erörterung. Die drei letzten sind schon vor langer Zeit durch Oxydation von Diazotat²⁾ erhalten worden.

Für die Beurteilung des bisher besprochenen Tatsachenmaterials ist noch eine weitere Möglichkeit in Erwägung zu ziehen, der Zerfall des Nitronsäure-imids I



in NOH (*Angeli's* Nitrosyl) und Phenyl Diazotat $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{ONa}$ ³⁾, das sich am Aufbau des Methyl-formazyls beteiligen könnte (sub 6).

Die beim Ansäuern einer alkalischen Lösung von Nitro-äthan erzeugte Äthyliden-nitronsäure A ist von geringen Mengen Acet-hydroxamsäure C und von Spuren Nitroso-äthylalkohol B (pseudonitrolähnlicher stechender Geruch und himmelblaue, rasch vergehende Farbe) begleitet⁴⁾; letztere, nur vermutungsweise ausgesprochene Deutung der

¹⁾ B. 36, 87 (1903); nach *Billeter* (s. Versuchsteil) gelingt die Kupplung besser in essigsaurer Lösung und das Produkt ist haltbarer.

²⁾ B. 26, 471, 476, 482, 484 (1893); s. übrigens auch 27, 359 Note 1 (1894).

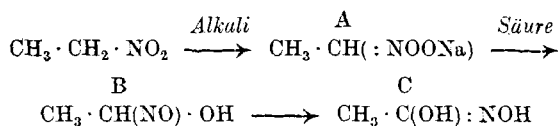
³⁾ Die in den letzten 8 Jahren von *Angeli* und bald darauf von *Cambi* energisch

vertretene Ansicht, dass die normalen Diazohydrate der Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{<} \\ \text{NH} \end{smallmatrix}$

entsprechen, also nicht Raum-, sondern Strukturisomere der Isodiazohydroxyde sind, kann hier unberührt bleiben.

⁴⁾ B. 35, 45 (1902); s. a. 34, 2031, Note (1901) und 40, 3444, Note 3; s. a. *Nef*, A. 280, 267 (1894).

Farb- und Gerucherscheinung ist später durch Versuche von *Steinkopf* und *Jürgens* (J. pr. [2] **84**, 688 (1911)), sowie *Baudisch* und *Coert* (B. **45**, 1775 (1912)) fast zur Gewissheit geworden. Die Reihenfolge der Umlagerungen¹⁾ entspricht nach *E. Bamberger* und auch nach *Steinkopf-Jürgens* den Symbolen:



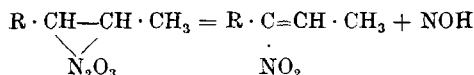
Nur schalten *S.* und *J.* als Vorstufe des Nitroso-äthylalkohols zwischen A und B eine intermediäre Dissoziation in Acetaldehyd und Nitrosyl (NOH) ein, welche sich alsbald zum Nitroso-äthylalkohol B wieder zusammenschliessen — eine experimentell und theoretisch einleuchtende Annahme, übereinstimmend mit *Angeli's* schönen Synthesen der Acet-hydroxamsäure (aus Acetaldehyd und NOH) und von Nitroso-phenyl-hydroxylamin²⁾ (aus Nitrosobenzol und NOH):



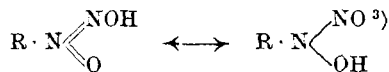
In letzterem Fall ($\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NO}$) ist das Endprodukt nicht so vergänglich wie beim Acetaldehyd und daher als solches isolierbar.

Nef's Beobachtung (A. **280**, 266 (1894)), dass gewisse nitronsaure Salze $\text{R} \cdot \text{CH}(\text{:NOONa})$ in $\text{R} \cdot \text{CHO} + \text{NOH}$ (Anhydrid von NOH) zerfallen, kann als Stütze der *Steinkopf'schen* Annahme $[\text{R} \cdot \text{CH}(\text{:NOONa}) \longrightarrow \text{R} \cdot \text{CHO} + \text{NOH}]$ angeführt werden³⁾.

Eine weitere Beobachtung von *Angeli* (Rend. **10**, 305 (1901), die nach ihm als „glatte“ Eliminierung von NOH, identifiziert als „Ag-hyponitrit“ aufgefasst werden kann, findet sich bei den Nitrositen:



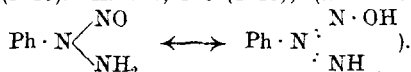
Es hat den Anschein, ist aber keineswegs sicher, als ob gewisse Isonitramine (Nitroso-arylhydroxylamine



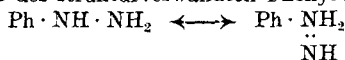
dem Zerfall in $\text{R} \cdot \text{NO} + \text{NOH}$ (bzw. N_2O oder $\text{N}_2 + \text{O}$) unterliegen können. *Behrend* und *König*⁴⁾ stellten fest, dass das Nitrosamin des β -Benzyl-hydroxylamins nach folgender Gleichung spaltbar ist:

¹⁾ J. pr. [2] **101**, 328 bis 332 (1921).

²⁾ Die Tautomerie bleibt hier unerörtert. S. darüber B. **29**, 2413 (1896), **42**, 1680, 3572 (1909); **48**, 537 (1915). A. **375**, 333 (1910); (l. c. auch die Tautomerie



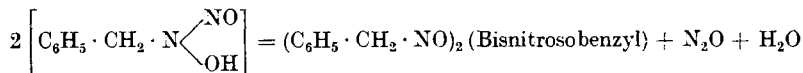
Siehe auch *Angeli*, B. **29**, 1885 (1896). Tautomerie des Phenyl-hydroxylamins selbst, B. **32**, 343, Note 1, 1160, 1677, 1884 (1899); **34**, 12 (1901); **35**, 4295 und dortige Zitate; B. **52**, 1096, 1097 (1919); und die des strukturverwandten Phenyl-hydrazins



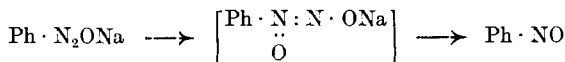
B. **52**, 1096, 1097, auch Noten (1919).

³⁾ Dass NOH in $\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ zerfällt, nimmt *Angeli* selbst in Rend. Juni 1929, 937 an. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{:NOOH})$ wird nach *Nef* vorzugsweise in dieser Richtung, $\text{CH}_2(\text{:NOOH})$ überwiegend in anderer Weise zerlegt. S. oben S. 222 sub 3.

⁴⁾ A. **263**, 221 (1891).



Bei der wahrscheinlich über das Nitroso-phenylhydroxylamin führenden Oxydation der n-Diazotate zu $\text{Ph} \cdot \text{NO}^{1)}$,



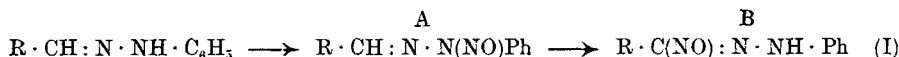
findet möglicherweise eine intermediäre Dissoziation des (umklammerten) Nitrosamins in $\text{Ph} \cdot \text{NO}$ und NOH statt.

Auch gewisse Zersetzungen von Isonitraminen²⁾ sind mit der in Frage stehenden Hypothese der Nitrosyl-absplitterung vereinbar, insbesondere das Verhalten des Nitrosopinen-hydroxylamino-oxims, aus dem *Cusmano*³⁾ bei der Spaltung die berechnete Menge N_2O erhielt.

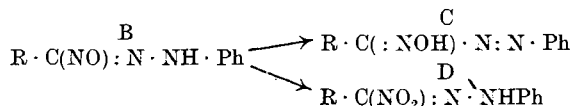
Zum Schlusse dieser Betrachtungen über Zerlegung eines Mols in einen Rest R und NOH sei nachdrücklich hervorgehoben, dass das Nitrosyl in keinem Fall mit Sicherheit — sei es auch indirekt nach der „Abfangmethode“ — bisher nachgewiesen worden ist⁴⁾.

Über Nitrosierungsprodukte der Aldehydrazone und ihre Beziehungen zum Acetyl-phenylhydrazin.

Pemsel und *Bamberger* haben bei Untersuchungen⁵⁾ über Nitrosierungsprodukte der Aldehydrazone $\text{R} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{Ar}$ die Frage (indirekt) experimentell geprüft⁶⁾, ob die NO -gruppe zunächst an das α -ständige Stickstoffatom tritt und dann zum Methin-kohlenstoffatom abwandert:



Diese Frage wurde verneint, weil sich die Nitrosoverbindung überaus leicht (in manchen Fällen ist die Isolierung gar nicht möglich, siehe z. B. l. c. 85) in ein Aryl-azo-acetaldoxim (C) umlagert und letzteres sich zu einem C-Nitro-aldehydrazon (D) oxydieren lässt⁷⁾:



Die Formeln von C und D wurden mit Sicherheit analytisch und synthetisch begründet (s. obige Lit.-Angaben). Trotz anscheinender Bündigkeit dieser Schlüsse ist von *M. Busch* und *Kunder*⁸⁾ einwandfrei nachgewiesen, dass A und nicht B das erste Nitrosierungsprodukt ist; indes auch sie (loc. cit. 319) können die Annahme intermediärer Bildung der C-Nitroso-hydrazone nicht umgehen⁹⁾, sonst wären die Reaktionen $\text{B} \rightarrow \text{C} \rightarrow \text{D}$ nicht verständlich. Der Transport des NO vom N- zum C-Atom findet „unter der Hand“ statt.

¹⁾ B. **42**, 3569, 3570 (1909); **48**, 576 (1915).

²⁾ B. **42**, 1682 (1909); **45**, 2055 (1912). *Posner*, **39**, 1517, 1518 (1906).

³⁾ C. **1910**, II, 388 und **1913**, II, 501, wo $(\text{NOH})_2$, also untersalpetrige Säure, steht.

⁴⁾ S. auch *Angeli*, Rend. Mai **1927**, 733, Note 6.

⁵⁾ B. **34**, 2017 (1901); **36**, 53, 57, 85, 90, 92, 347, 359 (1903).

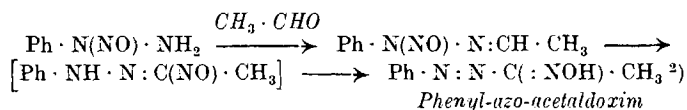
⁶⁾ l. c., B. **36**, 61 und 360 (1903).

⁷⁾ B. **36**, 60, 71, 76, 79, 347, 350, 351, 359 (1903); B. **34**, 2017 (1901).

⁸⁾ B. **49**, 317 (1916).

⁹⁾ J. pr. [2] **101**, 329, Note (1921).

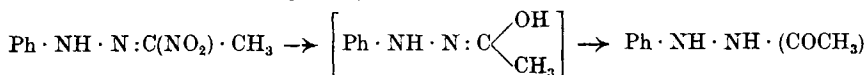
Damals wurde hinzuzufügen versäumt, dass ich (*E. B.*) (6 Jahre vor *Busch* und *Kunder*) — ausgehend vom α -Nitroso-phenylhydrazin — dessen Äthyliden-
verbindung¹⁾ umgelagert habe in Phenyl-azo-acetaldoxim, wobei die gleichartige Ver-
schiebung einer NO-gruppe stattfindet:



Diese Betrachtungen lassen sich ohne weiteres auf das α -Nitrophenylhydrazin über-
tragen. Ebenso wie das Nitroso- wird das α -Nitrophenylhydrazin [tautomere Form des
Imino-phenyl-nitronsäure-imids I (sub 1)] mit dem während der Reaktion entstehenden
Acetaldehyd ein N-Nitrohydrazon bilden, um nachträglich, nach dem Schema der Gleichung (I), in ein C-Nitrohydrazon überzugehen:



Das C-Hydrazon ist nichts anderes als das Nitro-acetaldehyd-phenylhydrazon,
welches von *E. Bamberger*³⁾ durch Kupplung von Diazobenzolacetat mit Nitroäthan in
verdünnt alkalischer Lösung erhalten ist. Es wurde unter unseren Reaktionsprodukten
nicht aufgefunden, statt seiner dagegen in reichlicher Menge sein Spaltungsprodukt, das
 β -Acetyl-phenylhydrazin. Nach *Bamberger* lässt sich das Nitro-acetaldehyd-phenyl-
hydrazon leicht in Nitrit und, unter Isomerisierung, in β -Acetyl-phenylhydrazin, in
alkoholisch-alkalischer Lösung zerlegen:



Unter den verschiedenen Möglichkeiten für die Bildung des β -Acetyl-phenylhydrazins
(siehe sub 4 und 5) scheint uns die letztere die bestbegründete zu sein.

Zur Entstehungsgeschichte der vorliegenden Mitteilung

von *E. Bamberger*.

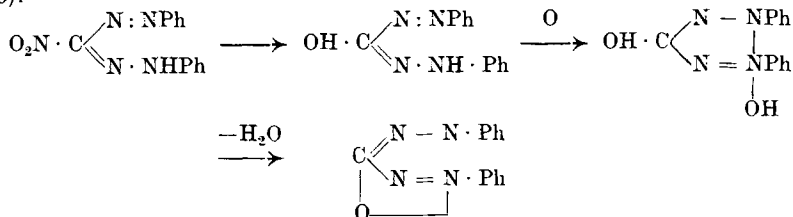
Sie wurde bereits 1903 in der Vierteljahresschrift der Naturforschenden Gesell-
schaft Zürich (Jahrgang 48, 329 bis 334) veröffentlicht, ist aber fast unbekannt geblieben,

¹⁾ Diese wurde von *Voswinkel* in schwach alkalisch-alkoholischer Lösung dargestellt
und umgelagert, das Umlagerungsprodukt von ihm aber nicht als Phenyl-azo-acetaldoxim
erkannt. *Voswinkel*, B. 32, 2481, 2489 (1899); 33, 2793 (1900); 34, 2349 (1901); 35, 1009
(1902).

²⁾ B. 35, 758, 1896 (1922). S. a. obige Zitate Note 1 und A. 375, 332 (1910). Übrigens
steht B. 35, 758 Zeile 2 und 5 von unten ein Druckfehler: statt

$\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{N} : \text{N}(\text{NO})\text{C}_6\text{H}_5$ — fälschlich $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

³⁾ B. 31, 2628, 2630 (1898); 34, 575 (1901). Ähnlich (Ersatz von NO_2 durch OH)
spaltet sich auch das Nitroformazyl in Eisessiglösung; es wird unter gleichzeitiger Oxy-
dation in Oxy-diphenyl-tetrazolium-betain übergeführt, B. 44, 3743 (1911); 446, 261
(1926):



da wir Sonderabdrücke nur an wenige und keine an referierende Zeitschriften versandten. Die Natur des damals als „Azokörper“ bezeichneten Körpers *K* zu ermitteln, war uns nicht möglich, da wir die gemeinsame Arbeit von „unfertigem und vorläufigem Charakter“ nicht fortsetzen konnten. Wir hatten nicht einmal die empirische Formel trotz Analysen und Molgewichtsbestimmungen mit voller Sicherheit festgestellt und $C_{18}H_{17}N_5$ ausdrücklich als bestätigungsbedürftig hingestellt. *K* als Methylformazyl erkannt und damit einen entscheidenden Einblick in den Ablauf der Reaktion ermöglicht zu haben, ist das Verdienst von *O. B.*, der mir seine Auffassung nach fast 30 Jahren mitteilte und den „Azokörper“ mit Methylformazyl identifizierte¹⁾.

Ich schloss mich der Auffassung von *O. B.* an, modifizierte seine Auslegung etwas und baute sie zu dem im heutigen Text wiedergegebenen Hypothesensystem aus, wobei ich mich fast durchwegs auf eigene experimentelle Arbeiten früherer Zeiten als Stützmaterial berufen konnte. Besonders hervorzuheben ist, dass in unserer früheren Fassung die auf das Phenylhydrazin ausgeübten Oxydationswirkungen dem Äthylnitrat (+ Natriumäthylat) als einem im allgemeinen leicht desoxydablen Körper zugeschrieben wurden, während ich sie jetzt vorschlagsweise auf seine spezifische Eigenschaft als Nitrierungsmittel (bei Gegenwart von $NaOC_2H_5$) zurückführe²⁾.

Daher betrachte ich als erstes Produkt der Reaktion das α -nitrierte Phenylhydrazin $Ph \cdot N(NO_2) \cdot NH_2$ bzw. die ihm tautomere Nitronsäure $Ph \cdot N(:NOOH):NH$. Diese Auffassung gestattet, sämtliche von uns aufgefundenen Substanzen ohne Zuhilfenahme weiterer Hypothesen von einem einzigen Stammkörper zwanglos abzuleiten.

Vielleicht gelingt es, das hypothetische $Ph \cdot N(:NOOH):NH$ abzuscheiden, wenn man Phenylhydrazin in „ätherischem“ $KO \cdot C_2H_5$ löst und in wasserfreies Pyridin mit Äthylnitrat unter Kühlung eintropfen lässt (vgl. B. 53, 2321 (1920); 36, 86, 87 (1903)).

Beschreibung der Versuche ³⁾.

Ein Gemisch von 54 g Phenylhydrazin und 40,5 g Äthylnitrat tropfte langsam unter gutem Rühren in eine aus 11,5 g Natrium und seinem zehnfachen Gewicht absolutem Alkohol bereitete, mit Eis abgekühlte Äthylatlösung. Der Beginn der Reaktion kündigt sich sehr bald durch Rotfärbung und ruhige Gasentwicklung an. Zum Schluss ist die Lösung dunkelrot und reichlich mit Krystallen durchsetzt. Nach eintägigem Stehen im Eisschrank wurde das Feste abgesaugt und mit Alkohol nachgewaschen. In dieser Weise sind insgesamt (in acht Portionen) 324 g Äthylnitrat, 432 g Phenylhydrazin und 92 g Natrium verarbeitet worden.

Die abgeschiedenen Krystalle (223 g) enthalten Natriumcarbonat und Natriumnitrit (höchst wahrscheinlich noch andere Stoffe von noch nicht ermittelter Natur). Letzteres liess sich durch öfteres Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol in reinem Zustand darstellen. Es wurde durch die typischen Nitritreaktionen und durch folgende Analyse identifiziert:

0,3213 g Subst. gaben 0,3306 g Na_2SO_4 , entspr. 0,10709 g Na.

$NaNO_2$ Ber. Na 33,36 Gef. Na 33,30%.

Das alkoholische Filtrat des Salzgemisches wurde durch Destillation im luftverdünnten Raum bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur vom Lösungsmittel befreit und das Kondensat — vom Rückstand R ist später die Rede — mit dem doppelten

¹⁾ Diese Worte setze ich aus eigenem Wunsche hieher. Obwohl mir so viele Formazylkörper durch die Hände gegangen sind, habe ich 1903 *K* als solchen nicht erkannt, da geringe Unstimmigkeiten in den Analysen, erhebliche in den Molgewichtszahlen und die befremdliche Art der Entstehung unter den fraglichen Bedingungen der Bruttoformel $C_{14}H_{14}N_4$ im Wege standen. Ferner weicht gerade das Methylformazyl durch seine geringe Farbintensität von allen andern mir bekannten Vertretern der Formazylklasse ab. Vgl. meine diesbezügliche Note 1 in B. 44, 3752 (1911).

²⁾ Eine Auffassung, durch die die ältere keineswegs annulliert wird.

³⁾ Teilweise schon veröffentlicht, Vierteljahrsschr. Naturf. Ges. Zürich 48, 329 (1903).

Volumen Wasser verdünnt. Es bildeten sich zwei Flüssigkeitsschichten, von welchen die obere abgehoben, mit Calciumchlorid getrocknet und der Destillation auf kochendem Wasserbad unterworfen wurde. Dabei gingen 40 g einer farblosen, wasserhellen Flüssigkeit über, welche konstant bei 80° sott und sich dadurch, sowie durch ihren Geruch als Benzol charakterisierte. Sie wurde im übrigen noch in Form von Nitrobenzol (Siedepunkt 207,5°) und Anilin identifiziert.

Das auf dem Wasserbad nicht Flüchtige (3,6 g) enthielt, worauf der charakteristische Geruch hindeutete, Azidobenzol $C_6H_5 \cdot N_3$. Bei der Behandlung mit konzentrierter Salpetersäure entstand ein leicht aus Alkohol krystallisierendes, durch seinen bei 71° liegenden Schmelzpunkt als p-Nitro-azidobenzol $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_3$ gekennzeichnetes Nitroderivat.

R wurde mit Wasser übergossen, ohne vorherige Filtration erschöpfend ausgeäthert, das Extrakt stark eingeengt und dann etwa zehnmal mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt. So erhielt man eine ätherische, tiefrote Lösung A, eine salzsaure B und eine wässerige, nicht saure C.

A

hinterliess einen roten, krystallinischen Rückstand (52 g), welcher durch wiederholte Krystallisation aus siedendem Alkohol gereinigt wurde (Mutterlaugen M). Auf diese Weise liessen sich 27 g eines Stoffes isolieren, den sein Schmelzpunkt und sonstigen Eigenschaften, Analysen und Molgewichtsbestimmungen als Methylformazyl charakterisierten:

Ziegelrote, diamantglänzende, bei 125—125,3° (kurz vorher erweichend) schmelzende Nadeln mit metallischem Oberflächenschimmer, in Alkohol und Benzol sehr leicht in der Hitze, ziemlich leicht in der Kälte, leicht in kochendem, ziemlich schwer in kaltem Eisessig, schwer in Petroläther und kaum in Wasser löslich. Die Krystalle werden von stark verdünnten Laugen oder Mineralsäuren nicht merkbar aufgenommen.

	0,1553 g Subst. gaben	0,4039 g CO_2 und	0,0869 g H_2O
	0,1489 g Subst. gaben	0,3853 g CO_2 und	0,0798 g H_2O
	0,2118 g Subst. gaben	0,5475 CO_2 und	0,1134 g H_2O
	0,1171 g Subst. gaben	25,4 cm^3 N_2 (23°, 721 mm)	
	0,1430 g Subst. gaben	29,2 cm^3 N_2 (17°, 742 mm)	
$C_{14}H_{14}N_4(238)$	Ber. C 70,55	H 5,93	N 23,53%
	Gef. „ 70,93; 70,57; 70,50	„ 6,21; 5,95; 5,95	„ 23,10; 23,47%
	0,0507 g Subst., 11,04 g Benzol,	$\Delta = 0,089^\circ$ (K = 50)	
	0,1837 g Subst., 11,04 g Benzol,	$\Delta = 0,347^\circ$	
	Mol.-Gew. Ber. 238	Gef. 258; 240	

Direkter Vergleich mit einem Kontrollpräparat (aus Benzoldiazotat und Acetaldehyd-phenylhydrazon) zeigte bei der Schmelzprobe völlige Identität.

Die als M bezeichneten Mutterlaugen des Methylformazyls wurden von der Hauptmenge des Alkohols befreit und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Im Destillat waren 3,5 g ziegelroter Krystalle abgeschieden, welche nach zweimaliger Krystallisation aus Alkohol konstant bei 68° schmolzen und als Azobenzol erkannt wurden. Dem wässerigen, öldurchsetzten Filtrat liessen sich durch Äther 7 g einer Flüssigkeit entziehen, die bei 20 mm destilliert und in drei Fraktionen von den Siedepunkten 70—75°,

75—80°, zirka 100° zerlegt wurde. Die erste enthielt (durch Salzsäure entfernbare) Anilin und Azidobenzol (Smp. des Paranitroderivats 71°), die zweite wahrscheinlich Nitrobenzol (?) und noch anderes, die dritte erstarrte in der Vorlage zu gelblichen, auf Ton abgepresst weissen Krystallen, die nach zweimaliger Krystallisation aus heissem Alkohol bei 70° schmolzen und wahrscheinlich aus Diphenyl bestanden. Der Destillationsrückstand (1,8 g) erwies sich als Azobenzol.

B

wurde alkalisiert und fraktioniert mit Äther ausgeschüttelt. Die ersten zwei Auszüge I, die folgenden II.

Der Rückstand von I gab an Wasserdampf 29 g mit Krystallen durchsetztes Öl ab, während 8 g des später zu besprechenden β -Acetyl-phenylhydrazins zusammen mit 10 g schmierigen Stoffen zurückblieben; letztere wurden abfiltriert und das acetylierte Phenylhydrazin durch Einengen der wässerigen Lösung isoliert.

Jene 29 g flüchtiger Stoffe liessen sich durch fraktionierte Destillation in konstant bei 180—183° siedendes Anilin (14,5 g), Phenylhydrazin und ganz wenig im Destillationskolben zurückbleibendes Acetyl-phenylhydrazin zerlegen.

II hinterliess 10 g eines krystallinischen Rückstandes, welcher sich als β -Acetyl-phenylhydrazin $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot COCH_3$ erwies. Aus Wasser umkrystallisiert erschien es in weissen, atlasglänzenden, bei 128,5—129,5° (Bad 118) schmelzenden, *Fehling'sche* Lösung in der Kälte nach kurzem Stehen, in der Wärme sofort reduzierenden Blättchen, deren Identität durch direkten Vergleich mit einem Sammlungspräparat und durch folgende Analysen festgestellt wurde:

0,1591 g Subst.	gaben 0,3717 g CO ₂	und 0,0953 g H ₂ O
0,1008 g Subst.	gaben 17 cm ³ N ₂	(17°, 724 mm)
0,0940 g Subst.	gaben 15,8 cm ³ N ₂	(16°, 727 mm)
C ₈ H ₁₀ ON ₂ (150)	Ber. C 64	H 6,66 N 18,67%
	Gef. „ 63,77	„ 6,72 „ 18,60, 18,69%

C

enthielt Essigsäure und andere nicht ermittelte Stoffe.

Bei der kürzlich vorgenommenen Wiederholung dieser Arbeit zeigte sich, dass die Herstellung von krystallisiertem Methyl-formazyl nur dann sicher reproduzierbar ist, wenn man mit grösseren Ansätzen arbeitet oder das alkoholische Filtrat von den anorganischen Salzen vor der weitem Verarbeitung mit Essigsäure neutralisiert. Diese Behandlung liefert ein reineres Produkt und wurde erst angewendet, nachdem die Wiederholung der Methyl-formazyldarstellung aus Benzol-diazotat und Acetaldehyd-phenylhydrazon diese Verbesserung nahegelegt hatte.

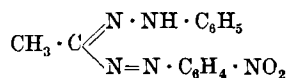
E. Bamberger und *Pemsel* erhielten das Methyl-formazyl¹⁾ durch Eintropfenlassen eines Gemisches von Acetaldehydrazon (in alkoholischer Lösung) und Benzol-diazoniumchlorid in verdünnte Natronlauge. Als die Reaktion zwecks Beschaffung von Vergleichsmaterial wiederholt wurde, fiel es auf, dass sich das Gemisch schon

¹⁾ B. 36, 87 (1903).

vor dem Eintragen in die Natronlauge intensiv rot färbte und stark nach Acetaldehyd roch, es enthielt schon reichliche Mengen Methylformazyl, dessen Ausbeute annähernd quantitativ wurde, als bei einem zweiten Versuch ein Zusatz von Natriumacetat die durch die Salzsäure bewirkte Spaltung des Acetaldehydrazons verhinderte oder hemmte.

13,4 g Acetaldehyd-phenylhydrazon (α - oder β -Form) werden in 100 cm³ Alkohol warm gelöst und mit einer warmen Lösung von 30 g krystallisiertem Natriumacetat in 150 cm³ Alkohol versetzt. In das gut gekühlte Gemisch lässt man eine aus 9,3 g Anilin, 25 cm³ konz. Salzsäure, 25 cm³ Wasser und 7 g in wenig Wasser gelöstem Nitrit bereitete Diazoniumlösung unter gutem Rühren langsam eintropfen. Es scheidet sich sofort Methylformazyl aus, zuerst ölarzig und nach dem baldigen Erstarren der Öltropfen in schön krystallinischer Form. Durch Filtration und Waschen mit wenig kaltem Alkohol erhält man 21 g = 88% der Theorie eines Produktes, welches sofort bei 123° und nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol bei 125° schmilzt. Durch Verdünnen mit Wasser liefern die Mutterlaugen noch 1,5 g eines noch sehr reinen Präparats. Gesamtausbeute 94% der Theorie. Das Präparat ist identisch (Schmelzprobe) mit dem in alkalischer Lösung dargestellten, aber weit haltbarer. Nach 8 Monaten war es äusserlich unverändert, der Schmelzpunkt lag bei 123°.

In gleicher Weise ist Nitro-methyl-formazyl



erhältlich, wenn man die Phenyl-diazoniumlösung durch eine aus 13,6 g p-Nitranilin hergestellte Nitro-phenyl-diazoniumlösung ersetzt; das Nitro-methyl-formazyl scheidet sich quantitativ aus in krümeligen Nadelaggregaten, welche zur Reinigung zuerst mit wenig heissem Alkohol von kleinen Mengen leichtlöslicher Verunreinigungen befreit und nachher aus mehr heissem Alkohol umkrystallisiert werden. In kaltem Alkohol schwer, in heissem leichter lösliche, ziegelrote Nadelchen, welche $\frac{1}{2}$ Mol Krystallalkohol enthalten und bei 154° schmelzen. Zur Analyse wurde das Produkt bei 100° getrocknet.

0,1676 g Subst. gaben 37,1 cm³ N₂(21°, 737 mm)
 C₁₄H₁₃O₂N₅(283) Ber. N 24,74 Gef. N 24,93%

Ponte Tresa (Tessin) und Basel, Chem. Fabrik vorm. Sandoz.

Höhere Terpenverbindungen XLIV ¹⁾.

Die Konstitution des Pimanthrens

von L. Ruzicka, G. B. R. de Graaff und J. R. Hosking.

(3. I. 31.)

Das Pimanthren, ein Phenanthrenkohlenwasserstoff der Bruttoformel $C_{16}H_{14}$, entsteht bei der Dehydrierung der Dextro-pimarsäure²⁾ und der Agathen-disäure³⁾ mit Schwefel oder Selen. Die Kenntnis der Konstitution des Pimanthrens bildet daher einen wichtigen Beitrag zur Aufklärung dieser wichtigen Harzsäuren⁴⁾. Auf Grund der bisherigen Arbeiten konnte bezüglich der zwei Kohlenstoffatome, die im Pimanthren als Seitenkette gebunden sein müssen, nur deren Abwesenheit an den Stellen 9 und 10 des Phenanthrenringes⁵⁾ mit Sicherheit festgestellt werden, da sich beim Oxydieren des Pimanthrens mit Chromsäure ein Orthochinon der Formel $C_{16}H_{12}O_2$ bildet. Weiter konnte nur mit einiger Wahrscheinlichkeit aus Analogiegründen vermutet werden, dass die beiden Kohlenstoffatome nicht als Äthyl-, sondern als zwei Methylgruppen anwesend sein dürften. Äthylgruppen wurden nämlich bisher bei Terpenverbindungen noch nicht angetroffen und weiter ist die Bindung des Carboxyls der Dextro-pimarsäure an einer Äthylgruppe, wobei sich das Gerüst des Isopropyls ergeben würde, unwahrscheinlich infolge der schwer verlaufenden Esterbildung und der relativen Beständigkeit des Esters gegen verseifende Agentien.

Es lag nahe zu untersuchen, ob nicht die Methylgruppen des Pimanthrens die gleiche Lage einnehmen wie die beiden Seitenketten des Retens (I), das auf Grund verschiedener Abbaureaktionen als 1-Methyl-7-isopropyl-phenanthren erkannt wurde⁶⁾. Wir wurden aber zunächst von der Verfolgung dieses, wie sich später herausstellte, richtigen Gedankenganges durch eine Literaturangabe⁷⁾ gehindert⁸⁾, wonach bei vorsichtigem Überhitzen von Retendämpfen an einem glühenden Draht Dimethyl-phenanthren vom Smp. 45° entstehen soll. Da das Pimanthren bei 86° schmilzt, so war natürlich

¹⁾ XLIII vgl. Helv. **14**, 203 (1931).

²⁾ Helv. **6**, 677 (1923).

³⁾ Helv. **13**, 1402 (1930), vgl. auch Helv. **9**, 962 (1926).

⁴⁾ Vgl. dazu die vorhergehende Abhandlung, Helv. **14**, 203 (1931).

⁵⁾ Vgl. die Numerierung bei Formel I.

⁶⁾ Bamberger und Hooker, A. **229**, 102 (1885); Fortner, M. **25**, 452 (1904); Lux, M. **29**, 763 (1908); Bucher, Am. Soc. **32**, 374 (1910).

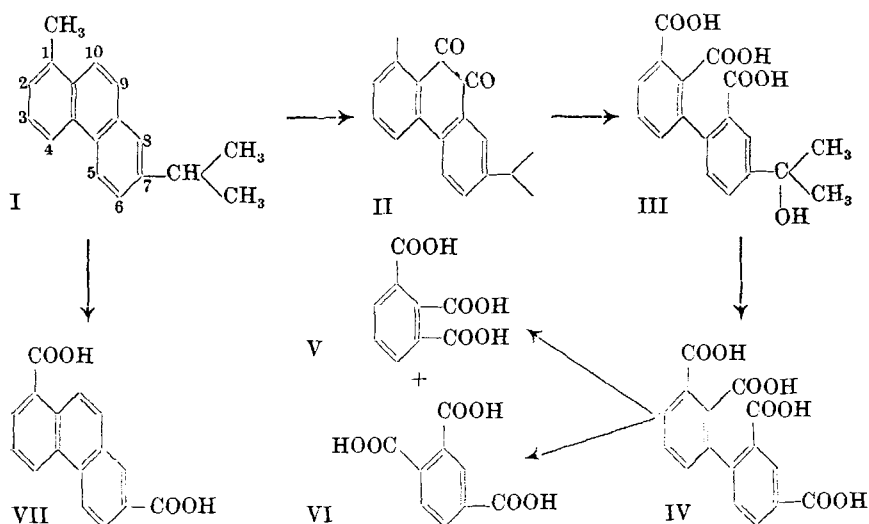
⁷⁾ H. Meyer, Z. angew. Ch. **37**, 796 (1924).

⁸⁾ Vgl. dazu unsere Anm. 2 in Helv. **9**, 966 (1926).

dessen Identität mit dem bei der pyrogenen Zersetzung des Retens beschriebenen Produkt ausgeschlossen. Erst als die unten erörterten Abbaustudien schon weit vorgeschritten waren, versuchten wir den Übergang von Reten in ein Dimethyl-phenanthren nach den Angaben von *H. Meyer* zu reproduzieren, was uns aber nicht gelang. Man erhielt dabei unter den verschiedensten Bedingungen nur unreines Reten, ohne dass sich ein anderer Kohlenwasserstoff vom Smp. 45° beobachten liesse.

Zum Vergleich des Pimanthrens mit Reten unterzogen wir die beiden Kohlenwasserstoffe zwei Abbaureaktionen, die zunächst am Reten genau untersucht wurden.

Als erste wählten wir die schon von *J. E. Bucher*¹⁾ durchgeführte Oxydation des Reten-chinons (II) mit Kaliumpermanganat in Pyridinlösung.



Bucher erhielt beim Digerieren des entstehenden Säuregemisches mit Wasser eine schwerlösliche Säure, der er auf Grund einer Titration (Mol.-Gew. gef. 345 als Tricarbonsäure) die Formel III zuschrieb. Er erwähnt weiter, bei der Oxydation dieser Säure die Tetracarbonsäure IV neben Hemimellithsäure (V) erhalten zu haben. Dabei wurden aber weder Schmelzpunkte noch Analysen, und auch nicht die Art der weiteren Oxydation angegeben. Wir haben das nach der *Bucher'schen* Vorschrift beim Oxydieren des Retens mit Kaliumpermanganat entstehende Säuregemisch mit Aceton in der Kälte digeriert. Der schwer lösliche Anteil schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 188° und besteht nach Analyse und Titration tatsächlich aus einer Säure der Formel III.

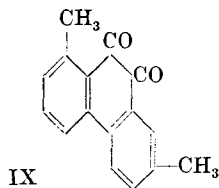
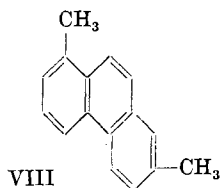
¹⁾ l. c.

Der in Aceton leicht lösliche und grösstenteils amorphe Teil des Säuregemisches wurde mit rauchender Salpetersäure oxydiert und das erhaltene gut krystallisierte saure Oxydationsprodukt wieder mit Diazomethan verestert. Mit kaltem Methylalkohol wird als schwere löslicher Anteil Hemimellithsäure-trimethylester (V) gewonnen und aus dem leichter löslichen konnte nach Verseifung Trimellithsäure (VI) isoliert werden.

Durch Oxydation der Säure III mit Chromsäure in Eisessiglösung und Veresterung des sauren Abbauproduktes mit Diazomethan erhielt man den bei 153—154° schmelzenden Tetramethylester der Säure IV.

Als zweite Abbaumethode wurde die bisher nur bei homologen Naphtalinkohlenwasserstoffen¹⁾ erprobte Oxydation mit Kaliumferricyanid in alkalischer Lösung, wobei Naphtalin-carbonsäuren entstehen, auf das Reten übertragen. Das so aus Reten entstehende Säuregemisch wurde mit kaltem Methylalkohol in eine schwer und eine leicht lösliche Fraktion zerlegt. Beide veresterte man mit Diazomethan. Aus der ersteren entstand der schon oben erwähnte Tetramethylester der Diphenyl-1,2,1',3'-tetracarbonsäure (IV) und aus der leichter löslichen der bei 151—152° schmelzende Dimethylester der noch unbekannten Phenanthren-1,7-dicarbonsäure (VII). Während also der Naphtalinring von Kaliumferricyanid nicht in merkbarer Weise angegriffen wird, erfährt der leichter oxydierbare Phenanthrenring teilweise eine Aufspaltung, wohl unter Zwischenbildung des Chinons.

Die Übertragung dieser Abbaureaktionen auf das Pimanthren ergab ganz analoge Resultate, die klar zeigen, dass es sich auch hier um ein 1,7-disubstituiertes Phenanthrenderivat (VIII) handelt. Die Oxydation des Pimanthren-chinons (IX) mit Kaliumpermanganat ergab nach Behandlung des in Aceton schwerlöslichen Anteils des erhaltenen rohen Säuregemisches mit Diazomethan den Tetramethylester der Diphenyl-1,2,1',3'-tetracarbonsäure (IV). Die Oxydation des Pimanthrens mit Kaliumferricyanid lieferte ein vollständig krystallisierendes und in kaltem Methylalkohol leicht lösliches Produkt, das nach der Veresterung mit Diazomethan den Dimethylester der Phenanthren-1,7-dicarbonsäure (VII) ergab.



¹⁾ Weissgerber und Kruber, B. 52, 352 (1919); Ruzicka und Hosking, Helv. 13, 1411 (1930).

Auf die aus dieser Formel des Pimanthrens sich ergebenden Schlussfolgerungen für die Konstitution der Harzsäuren, die bei der Dehydrierung diesen Kohlenwasserstoff liefern, soll im Zusammenhange mit anderen Resultaten eingegangen werden.

Experimenteller Teil.

Oxydation von Reten-chinon mit Kaliumpermanganat.

5 g Reten-chinon wurden unter Erwärmen am Wasserbade in einem Gemisch von 25 cm³ Pyridin und 12,5 cm³ Wasser gelöst. Zu der in einem Halbliterkolben, der mit Rückflusskühler versehen war, sich befindenden Lösung wurden in drei Portionen 30 g fein gepulvertes Kaliumpermanganat zugefügt, wobei jedesmal heftige Reaktion unter Gasentwicklung und Aufschäumen stattfand. Um die Masse flüssig zu erhalten, wird noch 50 cm³ eines Gemisches von gleichen Teilen Wasser und Pyridin zugesetzt. Nach mehrstündigem Erhitzen des Ansatzes auf dem Wasserbade wird das Pyridin mit Wasserdampf abdestilliert. Die noch heisse Lösung wurde vom Braunstein abfiltriert und letzterer gründlich mit heissem Wasser gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden dann mit 5 g Kaliumpermanganat am Wasserbade erwärmt. Falls die Permanganatfärbung nach einiger Zeit nicht verschwindet, so wird durch Zusatz von Bisulfit entfärbt, vom Braunstein wieder abfiltriert, gut gewaschen, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und mit Äther im Extraktionsapparate extrahiert¹⁾. Den Extrakt liess man längere Zeit stehen, wobei teilweise Krystallisation eintrat. Durch Digerieren mit kaltem Aceton oder Methylalkohol konnten die Krystalle von beigemengten amorphen Anteilen getrennt werden. Der Schmelzpunkt der rohen Krystalle lag bei 173° und stieg nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Aceton auf 188°, ohne sich bei weiterem Umlösen zu ändern.

0,0986 g Subst. gaben 0,2261 g CO₂ und 0,0408 g H₂O

15,6 mg Subst. gelöst in 50-proz. Alkohol verbrauchten 1,337 cm³ 0,0972-n. Bariumhydroxydlösung

33,6 mg Subst. verbrauchten analog 2,891 cm³ der gleichen Bariumhydroxydlösung

C ₁₈ H ₁₆ O ₇	Ber. C 62,78	H 4,64%	Äquiv. Gew. (3-bas.) 114,7
Gef. „	62,54	„ 4,60%	„ „ 120; 119,6

Es liegt also die 3'-Oxyisopropyl-diphenyl-1,2,1'-tricarbonsäure (III) vor.

Oxydation von III zu Diphenyl-1,2,1',3'-tetracarbonsäure (IV).

1 g der Säure III wurde in Eisessiglösung mit überschüssiger Chromsäure einige Stunden am Rückflusskühler gekocht, wobei

¹⁾ Die von J. E. Bucher, Am. Soc. 32, 375 (1910) gegebene Vorschrift wurde bis zu diesem Punkte nur ganz wenig modifiziert. Die weitere Verarbeitung ist neu.

ziemlich heftige Kohlendioxydentwicklung stattfindet. Nachdem keine weitere Umsetzung mehr wahrgenommen werden konnte, liess man das Gemisch erkalten, wobei schon ein Teil des Reaktionsproduktes als mikrokristallines Pulver ausfällt. Um den Rest zu isolieren, wurde die Mutterlauge durch Erwärmen im Vakuum eingedampft; nachdem man durch Ammoniak das Chromhydroxyd ausgefällt hatte, wurde das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Die erhaltene Säure wurde mittels Diazomethan verestert und der Ester aus Methylalkohol umkristallisiert. Der Schmelzpunkt der abgeschiedenen Prismen liegt nach mehrmaligem Umkristallisieren unverändert bei 153—154°. Nach der Mischprobe ist die Substanz identisch mit dem gleich schmelzenden Tetramethylester der Säure IV, die bei der Oxydation des Retens mit Kaliumferricyanid erhalten wurde (s. unten).

*Weiterer Abbau der amorphen Produkte von der Oxydation des Reten-
chinons.*

5 g der oben durch Waschen mit Aceton oder Methylalkohol neben der Säure III erhaltenen amorphen Produkte wurden in einer Porzellanschale mit 24 cm³ rauchender Salpetersäure (d = 1,5) unter Zusatz eines Mangansulfatkrystalls übergossen. Nachdem die anfangs heftige Reaktion nachgelassen hatte, wurde am kochenden Wasserbade auf ein kleines Volumen eingedampft. Wenn die Masse beim Erkalten nicht grösstenteils krystallisiert, so wird nochmals mit 10 cm³ rauchender Salpetersäure eingedampft. Die Krystalle werden durch ein Jenaer Sinterglasfilter abgenutscht, mit wenig kalter Salpetersäure gewaschen und dann im Vakuum über Stangenkali getrocknet. Die Ausbeute betrug so 3 g. Das Säuregemisch wurde mit Diazomethan oder über das Silbersalz in die Methylester umgewandelt, die teilweise krystallisieren. Durch Digerieren mit eiskaltem Methylalkohol wurde der amorphe Anteil in Lösung gebracht und von den Krystallen filtriert. Letztere schmolzen roh bei 95—97° und nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol bei 100—101°. Bei weiterem Umlösen ändert sich der Schmelzpunkt nicht. Nach einer Mischprobe wurde Identität mit dem bei gleicher Temperatur schmelzenden Hemimellithsäure-trimethylester(V) festgestellt. Die von den krystallisierten Anteilen möglichst befreite methylalkoholische Mutterlauge des Estergemisches wurde verdampft und der Rückstand durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 110° im geschlossenen Rohr verseift. Nach dem Eindampfen und Umkristallisieren des Rückstandes aus einem Gemisch von Aceton und Benzol wurde die bei 228° schmelzende Trimellithsäure (VI) erhalten, die durch eine Mischprobe identifiziert werden konnte.

Oxydation des Retens mit Kaliumferricyanid.

In einem 5-Literkolben wird ein Gemisch von 2,5 l Wasser, 1 kg fein gepulvertem Kaliumferricyanid, 75 g Kaliumhydroxyd und 5 g Reten während zusammen etwa 80 Stunden unter Rühren mit der Turbine auf 90° erwärmt. Nach den ersten 30 Stunden hatte man noch 400 g Kaliumferricyanid und 70 g Kaliumhydroxyd und nach weiteren 30 Stunden 200 bzw. 35 g der gleichen Substanzen zugefügt. Nach dem Erkalten filtriert man von der abgeschiedenen Salzmasse ab, wäscht gut mit Äther und schüttelt das Filtrat mehrmals mit Äther aus. Man gewinnt so 2 g unverändertes Reten zurück. Hierauf wird mit Salzsäure angesäuert und im Extraktionsapparat erschöpfend mit Äther extrahiert. Der Extrakt besteht nach dem Verdampfen des Lösungsmittels aus einem grünlich gefärbten Pulver, das durch Digerieren mit kaltem Methylalkohol in einen löslichen (1,7 g) und einen unlöslichen (0,7 g) Anteil getrennt werden konnte. Beide Säuren wurden durch Diazomethan in ätherischer Lösung verestert. Die Ester besitzen nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol fast den gleichen Schmelzpunkt, sind jedoch sowohl nach dem Aussehen wie der Mischprobe voneinander verschieden. Der Methylester der in Methylalkohol schwer löslichen Säure schmilzt bei 153—154° und besteht aus derben weissen Prismen, während der Ester der löslichen Säure bei 151—152° schmilzt und aus seidenartigen Nadelchen besteht. Der Mischschmelzpunkt beider liegt bei etwa 135—140°

a) Methylester der schwerlöslichen Säure (Smp. 153—154°).

4,924 mg Subst. gaben 11,245 mg CO₂ und 2,07 mg H₂O

4,780 mg Subst. gaben 10,925 mg CO₂ und 2,04 mg H₂O

C₂₀H₁₈O₈ Ber. C 62,16 H 4,69%

Gef. „ 62,28; 62,33 „ 4,67; 4,74%

Der Analyse nach liegt also der Tetramethylester der Diphenyl-1,2-1',3'-tetracarbonsäure (IV) vor, der schon oben bei der Oxydation des Reten-chinons erhalten wurde.

b) Methylester der leicht löslichen Säure (Smp. 151—152°).

3,858 mg Subst. gaben 10,36 mg CO₂ und 1,77 mg H₂O

3,510 mg Subst. gaben 9,47 mg CO₂ und 1,60 mg H₂O

3,309 mg Subst. gaben nach Zeisel 5,25 mg AgJ

C₁₈H₁₄O₄ Ber. C 73,47 H 4,80 OCH₃ 21,10%

Gef. „ 73,24; 73,58 „ 5,13; 5,10 „ 20,95%

Die Analyse stimmt also für den Dimethylester der Phenanthren-1,7-dicarbonsäure (VII).

Oxydation des Pimanthren-chinons mit Kaliumpermanganat.

Die Oxydation wurde genau nach der von J. E. Bucher¹⁾ für die Oxydation des Reten-chinons gegebenen Vorschrift ausgeführt.

¹⁾ l. c.

Der ätherische Extrakt krystallisierte grösstenteils. Die in Äther nicht besonders leicht löslichen Krystalle wurden durch Waschen mit Aceton von amorphen Anteilen befreit und mit Diazomethan in ätherischer Lösung verestert. Der Ester schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 153—154° und ist nach der Analyse und Mischprobe identisch mit dem Tetramethylester der Diphenyl-tetracarbonsäure (IV), die bei dem Abbau des Retens oben zweimal erhalten wurde.

4,641 mg Subst. gaben	10,56 mg CO ₂	und 2,00 mg H ₂ O
C ₂₀ H ₁₈ O ₄	Ber. C 62,16	H 4,69%
	Gef. „ 62,06	„ 4,79%

Die gesamte Mutterlauge vom Umkrystallisieren des Analysenpräparats zusammen mit den durch Digerieren des Rohproduktes mit Aceton erhaltenen amorphen Anteilen wurden, in der oben beim Reten beschriebenen Weise, mit rauchender Salpetersäure oxydiert. Das erhaltene Gemisch der Oxydationsprodukte wurde mit Diazomethan verestert. Das vollständig krystallisierende Gemisch der Methylester lässt sich durch kalten Methylalkohol in einen leicht löslichen und einen schwer löslichen Teil trennen. Letzterer wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert und erwies sich nach Schmelzpunkt und Mischprobe (153°) als Tetramethylester der Diphenyl-tetracarbonsäure. Der in Methylalkohol leicht lösliche Teil scheidet beim Konzentrieren Krystalle ab, die durch Umlösen aus Methylalkohol gereinigt wurden und nach Schmelzpunkt und Mischprobe (100°) aus Hemimellithsäure-trimethylester bestehen.

Oxydation des Pimanthrens mit Kaliumferricyanid.

Das Pimanthren wurde genau in der gleichen Weise mit Kaliumferricyanid oxydiert, wie oben beim Reten beschrieben ist. Das ganze saure Oxydationsprodukt war im Gegensatze zu dem des Retens krystallisiert (0,9 g aus 2,2 g Pimanthren) und in Methylalkohol leicht löslich. Der mit Diazomethan hergestellte Methylester schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 151—152° und gab mit dem bei der Oxydation des Retens in analoger Weise erhaltenen Dimethylester der Phenanthren-1,7-dicarbonsäure (VII) keine Schmelzpunktsdepression. Auch die Analyse stimmt mit dieser Formel überein.

3,582 mg Subst. gaben	9,645 mg CO ₂	und 1,56 mg H ₂ O
3,155 mg Subst. gaben	4,98 mg AgJ (nach Zeisel)	
C ₁₅ H ₁₄ O ₄	Ber. C 73,47	H 4,80 OCH 21,10%
	Gef. „ 73,43	„ 4,87 „ 20,86%

Die Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. M. Furter ausgeführt.

Utrecht, organ.-chem. Laboratorium der Universität, und Zürich,
Laboratorium für allgem. und analyt. Chemie der Eidg. Techn.
Hochschule.

Zur Darstellung der Ellagsäure

von Fritz Zetzse und Marguerite Graef.

(3. I. 31.)

Besser als durch saure erhält man, wie wir beobachtet haben, die Ellagsäure durch alkalische Hydrolyse von türkischem Tannin. Allerdings muss ein alkalisches Medium gewählt werden, in dem die Alkalisalze der Ellag- und Gallussäure nicht durch Autoxydation während der Verseifung des Tannins teilweise zerstört werden. Als bestes Mittel hat sich hierfür eine Natriumsulfitlösung bewährt. Man erhält so über das Natriumellagat eine nur wenig verunreinigte, fast farblose Ellagsäure. Sie wird am besten aus Pyridin umkrystallisiert. Das dabei entstehende gelbe Pyridinsalz wird durch Mineralsäuren zersetzt. Nunmehr stellt die Ellagsäure ein fast farbloses, schwach gelbliches Pulver dar. Aus viel Methanol umkrystallisiert wird die Ellagsäure in derben citronengelben, an der Luft schnell verwitternden Krystallen erhalten.

Man kann diese Bildung des schwerlöslichen Natrium-ellagates zum schnellen Nachweis der Ellagsäure auch in anderen Gerbstoffen benutzen. So haben wir im chinesischen Tannin (Tannin lev. puriss. *Merck*) 0,01%, in derselben Qualität *Geigy* Spuren, in Eichenrindengerbstoff erhebliche Mengen, in Sumach-tannin Spuren gefunden.

Bei der Hydrolyse des türkischen Tannins mit siedender Natriumsulfitlösung wird reichlich Kohlendioxyd abgespalten, das der Gallussäure entstammt, die dabei in Pyrogallol übergeht. Dieses kann durch Äther der Sulfitlösung entzogen werden. Beim längeren Stehen der letzteren krystallisiert der Hauptteil der Gallussäure als Natriumgallat aus.

Schliesslich haben wir den mit Wasser und organischen Lösungsmitteln erschöpften Gallenrückstand — die Gerüstsubstanzen — auf ihren Cellulosegehalt nach der Methode, die uns beim Kork gute Dienste geleistet hatte¹⁾, geprüft und gefunden, dass diese Gerüstsubstanzen nur zu 24% aus Cellulose bestehen. Der Cellulosegehalt der lufttrockenen Gallen beträgt 5,4%. Die erhaltene Cellulose löste sich leicht in Kupfer(II)oxyd-ammoniak und liess sich mit der üblichen Ausbeute in Octacetyl-cellobiose verwandeln. Die üblichen Ligninreaktionen fallen am Gallenrückstand negativ aus.

Experimenteller Teil.

Darstellung der Ellagsäure.

1 kg gepulverte Türkengallen werden mit 5 l Wasser durch mehrtägiges Stehen unter häufigem Umrühren ausgezogen. Dem

¹⁾ *Helv.* 10, 364 (1927).

Wasser ist zur Verhinderung enzymatischer Zersetzungen etwas Toluol zuzufügen. Der nach dem Filtrieren und Auspressen verbleibende Rückstand wird nochmals mit 3 l Wasser ausgezogen. Die vereinigten Filtrate werden nach Zugabe von 1 kg krystallwasserhaltigem Natriumsulfit im offenen Kolben zum Sieden gebracht. Nach ungefähr 10 Minuten beginnt sich aus der rötlichgelben Lösung ein feiner gelber Niederschlag von Natrium-ellagat auszuscheiden und eine Gasentwicklung (CO_2) bemerkbar zu machen. Nach einer Stunde ist die Ausscheidung des Salzes beendet. Der Kolbeninhalt wird über Filterleinen filtriert, auf dem das leuchtend gelbe Salz zurückbleibt. Es wird, da es sich in feuchtem Zustande an der Luft verändert, — es wird missfarben grün, dann bräunlich — mit Wasser gewaschen und durch Eintragen in verdünnte Salzsäure in die freie Ellagsäure übergeführt. Man erhält diese so in Form eines feinen, fast farblosen Schlammes, der nach eintägigem Stehen sich gut filtrieren und auswaschen lässt. Auf Ton getrocknet ergeben sich durchschnittlich 40 g = 4% vom Ausgangsmaterial einer schwachgrauen, spröden Masse.

Die Reindarstellung grösserer Mengen Ellagsäure ist zeitraubend, da ihre Löslichkeit in allen Lösungsmitteln nur gering ist. Am leichtesten löslich ist sie noch in Pyridin.

Bevor die rohe Ellagsäure umkrystallisiert wird, verreibt man sie mit Eisessig, saugt sie ab — das Filtrat ist bräunlich — und wiederholt diese Operation. Nach dem Trocknen wird sie umkrystallisiert.

Aus Pyridin (1 Teil Ellagsäure auf maximal 10 Teile Pyridin) erhält man sie in Form schöner, langer, gelber Nadeln, die ein Pyridinsalz¹⁾ darstellen, und die an der Luft das Pyridin nur langsam abgeben. Man trägt sie in verdünnter Salzsäure ein und erhält sie nach dem Abfiltrieren, Auswaschen und Trocknen als nahezu farbloses, schwach gelbliches Pulver.

0,2200 g Subst.	gaben 0,4008 g CO_2 und 0,0599 g H_2O
0,3421 g Subst.	gaben 0,0172 g H_2O (110°)
$\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_8 + 1 \text{ H}_2\text{O}$	Ber. C 49,69 H 2,98 1 H_2O 5,33%
	Gef. „ 49,69 „ 3,04 „ 5,03%

Die Tetracetyl-ellagsäure kann sowohl durch fünf- bis sechstündiges Kochen von Ellagsäure mit etwa der 100-fachen Menge Essigsäure-anhydrid leicht erhalten werden, als auch durch Acetylierung in Pyridin und Acet-anhydrid auf dem siedenden Wasserbade während 4 Stunden. In beiden Fällen scheidet sich die Acetylverbindung beim Abkühlen in feinen, farblosen Nadeln vom Smp.

¹⁾ Die Analysendaten deuten auf ein Salz mit 2 Mol Pyridin.

317—319° ab, der sich auch nach dem Umkrystallisieren aus Essigsäure-anhydrid nicht ändert.

0,1536 g Subst. gaben 0,3162 g CO₂ und 0,0438 g H₂O

C ₂₂ H ₁₄ O ₁₂	Ber. C 56,16	H 3,00%
Gef. „	56,15	„ 3,19%

Durch Ausäthern des Filtrates vom Natrium-ellagat werden etwa 33 g Pyrogallol erhalten, das durch etwas Wachs verunreinigt ist. Zur Reinigung wird es in wenig Wasser gelöst einige Tage stehen gelassen; nun lässt sich die Lösung klar filtrieren.

Wird das ausgeätherte Filtrat auf etwa die Hälfte eingedampft, so scheidet sich beim längeren Stehen im verschlossenen Kolben im Kühltank Natrium-gallat aus. Kocht man dagegen die Lösung ein, so bildet sich wieder reichlich Pyrogallol.

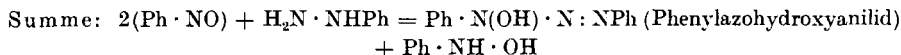
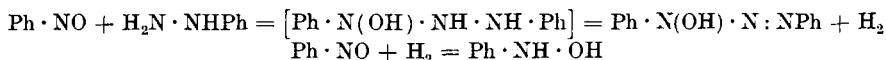
Institut für organische Chemie der Universität Bern.

Einige Bemerkungen zu den neuesten Arbeiten von *A. Angeli*

von Eugen Bamberger.

(5. I. 30.)

In den ausgezeichneten Untersuchungen dieses Forschers, der seit Jahren so viel Ordnung und Klarheit in die Chemie der Stickstoffverbindungen gebracht hat, findet sich einiges, das mich zu folgenden Bemerkungen veranlasst: Die von meinen Mitarbeitern und mir aufgefundenen Azo-hydroxy-amide¹⁾ (Diazo-oxy-amino-körper) sind nicht nur aus Alkylhydroxylaminen und Diazoniumsalzen²⁾, sondern auch aus Nitroso-arylen und Alkyl-hydrazinen erhalten worden³⁾. Letztere Reaktion⁴⁾ beschrieb ich durch die Gleichungen:



Asymmetrische Alkylhydrazine (z. B. Ph · NCH₃ · NH₂) verhalten sich gleichartig gegen Nitroso-aryle⁵⁾. Unter ähnlichem

¹⁾ Nomenklatur B. 30, 2283, Note 1 (1897); A. 420, 143 u. f. (1919).

²⁾ B. 29, 104; 30, 2283, Vierteljahrschr. Naturf. Ges. Zürich 1896, 178; A. 316, 267—272 (1901).

³⁾ B. 26, 483, 484; 29, 103; 32, 3554; 33, 3510; A. 420, 137—169 (1919).

⁴⁾ B. 32, 3554; 33, 3510; A. 420, 140 (1919).

⁵⁾ B. 32, 3555 (1899); 52, 1100, 1101; A. 420, 142, 143 (1919) und 382, 88 (1911); auch Fussnoten: S. a. Wohl und Aue, B. 34, 2442 (1901); 36, 4135 (1903).

317—319° ab, der sich auch nach dem Umkrystallisieren aus Essigsäure-anhydrid nicht ändert.

0,1536 g Subst. gaben 0,3162 g CO₂ und 0,0438 g H₂O

C ₂₂ H ₁₄ O ₁₂	Ber. C 56,16	H 3,00%
Gef. „	56,15	„ 3,19%

Durch Ausäthern des Filtrates vom Natrium-ellagat werden etwa 33 g Pyrogallol erhalten, das durch etwas Wachs verunreinigt ist. Zur Reinigung wird es in wenig Wasser gelöst einige Tage stehen gelassen; nun lässt sich die Lösung klar filtrieren.

Wird das ausgeätherte Filtrat auf etwa die Hälfte eingedampft, so scheidet sich beim längeren Stehen im verschlossenen Kolben im Kühltank Natrium-gallat aus. Kocht man dagegen die Lösung ein, so bildet sich wieder reichlich Pyrogallol.

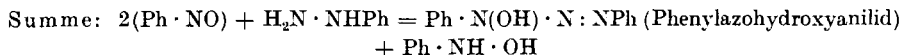
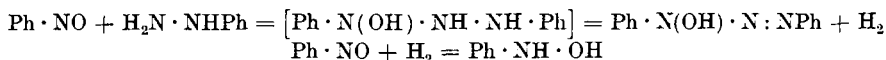
Institut für organische Chemie der Universität Bern.

Einige Bemerkungen zu den neuesten Arbeiten von *A. Angeli*

von Eugen Bamberger.

(5. I. 30.)

In den ausgezeichneten Untersuchungen dieses Forschers, der seit Jahren so viel Ordnung und Klarheit in die Chemie der Stickstoffverbindungen gebracht hat, findet sich einiges, das mich zu folgenden Bemerkungen veranlasst: Die von meinen Mitarbeitern und mir aufgefundenen Azo-hydroxy-amide¹⁾ (Diazo-oxy-amino-körper) sind nicht nur aus Alkylhydroxylaminen und Diazoniumsalzen²⁾, sondern auch aus Nitroso-arylen und Alkyl-hydrazinen erhalten worden³⁾. Letztere Reaktion⁴⁾ beschrieb ich durch die Gleichungen:



Asymmetrische Alkylhydrazine (z. B. Ph · NCH₃ · NH₂) verhalten sich gleichartig gegen Nitroso-aryle⁵⁾. Unter ähnlichem

¹⁾ Nomenklatur B. 30, 2283, Note 1 (1897); A. 420, 143 u. f. (1919).

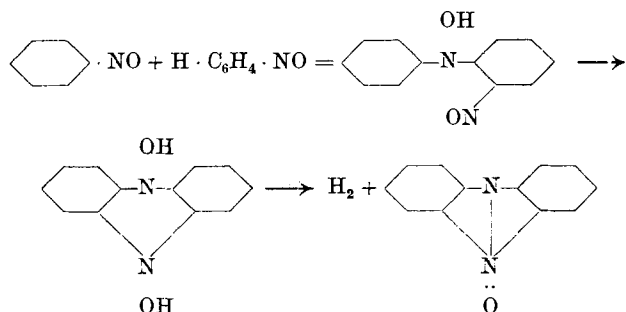
²⁾ B. 29, 104; 30, 2283, Vierteljahrschr. Naturf. Ges. Zürich 1896, 178; A. 316, 267—272 (1901).

³⁾ B. 26, 483, 484; 29, 103; 32, 3554; 33, 3510; A. 420, 137—169 (1919).

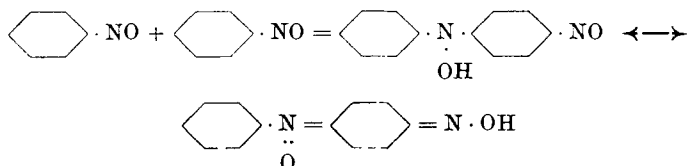
⁴⁾ B. 32, 3554; 33, 3510; A. 420, 140 (1919).

⁵⁾ B. 32, 3555 (1899); 52, 1100, 1101; A. 420, 142, 143 (1919) und 382, 88 (1911); auch Fussnoten: S. a. Wohl und Aue, B. 34, 2442 (1901); 36, 4135 (1903).

Gesichtspunkt kann die Selbstkondensation des Nitroso-benzols zum Phenazin-N-oxyd¹⁾

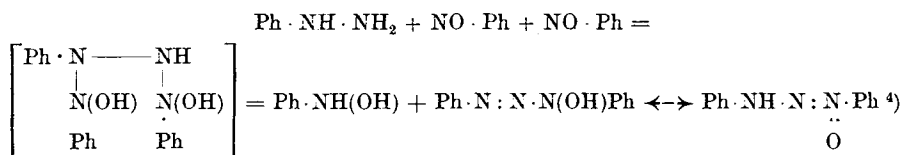


sowie zum p-Nitroso-diphenyl-hydroxylamin²⁾



betrachtet werden.

Wesentlich in dieser Auffassung ist die Annahme primärer, aldolartiger Verschmelzung der zwei Komponenten; sie wurzelt viel tiefer im bisherigen Erfahrungsgebiet als die Hypothese der H₂-Abspaltung aus den Aldolkörpern, die vielleicht zweckmässiger durch andere ersetzbar ist, etwa durch die von A. Wohl³⁾, der die fragliche Reaktion durch folgende Gleichungen wiedergibt:



O. Fischer und Hepp haben aus p-Nitroso-anilinen (z. B. [CH₃]₂N · C₆H₄ · NO) und α-substituierten Phenylhydrazinen (z. B. C₆H₅ · N(CH₃) · NH₂) „Diazobenzol-nitroso-anilide“ dargestellt⁵⁾, die nach meiner theoretisch und experimentell begründeten Ansicht (und auch nach der von Fischer) so sicher derselben Körperklasse

¹⁾ A. 382, 86—89 (1911). B. 52, 1099 (1920). S. a. Wohl und Aue, obige Note 4.

²⁾ B. 31, 1513 (1898). Über die Tautomerie A. 382, 82, Note 2 (1911), und 375, 333 (1910).

³⁾ Freundliche Privatmitteilung.

⁴⁾ Über diese Tautomerie s. A. 420, 143 (1919).

⁵⁾ B. 21, 684, 2609 (1888); 22, 3610 (1889). J. pr. [2] 92, 60 (1915).

angehören wie obige Arylazo-anilin-oxyde, dass sich ihre Klassifikation von selbst ergibt und die Bildungs-Gleichungen I und II, sowie die Formeln (S. 243) in allen wesentlichen Punkten ohne weiteres auf sie übertragbar sind. Näheres darüber A. 420, 139—153 (1919).

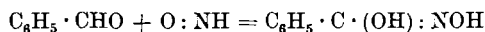
In neuester Zeit hat die Wechselwirkung zwischen Nitrosobenzol und Phenyl-hydrazin eine von der meinigen nicht ganz unerheblich abweichende Auslegung durch A. *Angeli*¹⁾ erfahren. Nach ihm entsteht primär „zweifellos“ das (nicht isolierte, aber indirekt als Oxydationsprodukt des Phenylhydrazins überzeugend nachgewiesene) Phenyl-diimid $C_6H_5N:NH$, das sich mit $C_6H_5 \cdot NO$ unmittelbar zusammenschliesst (a). Die Reaktion sei vollkommen analog derjenigen zwischen Aldehyd und Phenyl-diimid (b):

- a) $C_6H_5N:NH + O:NC_6H_5 = C_6H_5N:NH:N(O)C_6H_5$ (Phenyl-azo-hydroxy-anilid)¹⁾
 b) $C_6H_5N:NH + C_6H_5 \cdot CHO = C_6H_5 \cdot NH:NH(CO \cdot C_6H_5)$ (β -Benzoyl-phenylhydrazin)²⁾

Ich vermag die Analogie zwischen a und b nicht zu erkennen. Bei a erfolgt Zusammenschluss zweier ganzer Mole ohne Atomverschiebungen zu einem Gebilde mit zwei fünfwertigen Stickstoffatomen; bei b die bekannte Wanderung eines Wasserstoffatoms. Daher die Zugehörigkeit von a und b zu ganz verschiedenen Körperklassen.

Wenn *Angeli* durch diese einzige Formel der Azo-hydroxyamide³⁾ ihrem amphoteren Charakter — sie sind zugleich auch Säuren — keine Rechnung trägt, so ist diesem Mangel durch Anwendung des Tautomeriebegriffs leicht abzuhelfen⁴⁾.

Angeli synthetisierte Benzhydroxamsäure aus Benzaldehyd und Nitrosyl und formuliert den Vorgang als einfache Aneinanderlagerung⁵⁾.



Auch hier scheint mir das Prinzip aldolartiger Verschmelzung mit Nutzen anwendbar zu sein. *Rüst* und ich beobachteten⁶⁾, dass beim Ansäuern alkalischer, die Nitronsäure $CH_3 \cdot CH:NOOH$ enthaltender Lösungen von Nitro-äthan ausser Acethydroxamsäure (rasch vorübergehend) eine im gelösten Zustand himmelblaue Farbe

¹⁾ Rend. Aug. 1929, 142, Note 3.

²⁾ l. c. 142, Textgleichung 3.

³⁾ Die frühere Ringformel $R \cdot N=N \cdot NHR'$ habe ich seit *Angeli*'s grundlegenden Arbeiten längst aufgegeben.

⁴⁾ A. 420, 143—147 (1919); s. a. 382, 82 (1911).

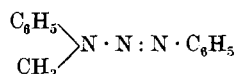
⁵⁾ Rend. August 1929, 142.

⁶⁾ B. 35, 45 (1902). J. pr. [2] 101, 328—332 (1921); s. a. die voranstehende Mitl. S. 221, und die dortigen Zitate.

azo-methyl-anilidoxyd vom Smp. 72° darstellen. Typische *Liebermann's* Reaktion (auch bei den folgenden).

$C_{13}H_{13}ON_3$	Ber. C 68,72	H 5,72	N 18,50%
	Gef. „ 68,54; 68,42	„ 5,81; 5,92	„ 18,60; 18,33%
	Molgewicht. Kryoskopisch. Benzol.		
	Ber. 227. Gef. 175; 191; 193.		

Aus den Mutterlaugen lässt sich ausser weiteren Mengen des Oxyds ein Öl abscheiden, das sich mit eisessigsaurem α -Naphtylamin (ohne Zusatz von Zinkstaub, Unterschied vom Oxyd) stark violett färbt und offenbar Phenyl-azo-methyl-anilid



enthält.

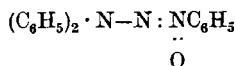
B enthält Monomethylanilin, isoliert als



Smp. 79°

Bei der Reduktion des Aminoxyds (3,5 g) in alkoholischer Lösung (120 cm³) mit Eisessig (30 cm³) und Zinkstaub (2,8 g von 70 Prozent) unter Eiskühlung (Abtrennung der Basen wie oben) liessen sich rein isolieren: Monomethylanilin, Anilin (beide in Form der Benzolsulfoderivate) und ausser Ammoniak eine nicht rein isolierte Base, die auch bei Reduktion mit Aluminiumamalgam in ätherischer Lösung zu entstehen scheint und höchst wahrscheinlich Phenyl-azo-methylanilid $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot N \cdot CH_3 \cdot C_6H_5$ ist.

II. Phenyl-azo-diphenylamidoxyd.



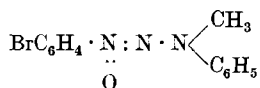
1 g Nitrosobenzol gelöst in soviel Alkohol, dass beim Abkühlen nichts ausfällt, wird bei — 5° mit der alkoholischen Lösung von 1,72 g asymmetrischem Diphenylhydrazin versetzt. Temperatur dauernd etwa 0°. Erscheinungen wie bei I. Man lässt im Kältegemisch bis zum Verschwinden des Nitrosobenzolgeruchs stehen (½ Stunde) und sammelt den Krystallbrei (0,8 g, Smp. 120°) auf dem Saugfilter (Filtrat B). Nach dem Umlösen aus heissem Alkohol ist das Phenyl-azo-diphenylamidoxyd rein (Smp. 128,5—129°). Färbt eisessigsaures α -Naphtylamin nicht, erst nach Zusatz von etwas Zinkstaub.

$C_{18}H_{15}ON_3$	Ber. C 74,74	H 5,18	N 14,55%
	Gef. „ 74,57	„ 5,40	„ 14,60%

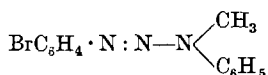
In der alkoholischen Mutterlauge befindet sich ausser Diphenylhydrazin anscheinend ein wenig Diphenylamin (Reaktionen). B, vom Alkohol grösstenteils befreit und mit etwas Wasser verdünnt, scheidet Diphenylhydrazin als Öl ab, das bei Behandlung mit ver-

dünnter Schwefelsäure zu Nadeln des Sulfats erstarrt. Im wässrig-alkoholischen Filtrat des Öls ist Phenylhydroxylamin nachweisbar und als $p\text{-NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{N}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (Smp. 181°) isolierbar¹⁾.

III. *p*-Bromphenyl-azo-methyl-anilidoxyd.



5 g *p*-Bromnitrosobenzol, gelöst in 100 cm³ Alkohol von 0° ; dazu portionenweise soviel α -Methylphenylhydrazin, dass eine Probe beim Erwärmen nicht mehr nach dem Nitrosokörper riecht (etwa $\frac{2}{3}$ Mol). Verarbeitung und Bezeichnung wie bei II (A und B). Das abgesaugte A erzeugt in eisessigsaurem α -Naphtylamin starke Rötung, wohl herrührend von



Nach dem Umlösen aus Alkohol erweist sich der Filterinhalt als *p,p'*-Dibrom-azoxybenzol, Smp. $168,5^\circ$ ²⁾. Die aus dem Filtrat erhältlichen Anschüsse vom Smp. 79° werden mit den gleich schmelzenden von B vereinigt. Aus letzterem lassen sich durch fraktioniertes und schliesslich fast völliges Verdunsten des Alkohols und durch Anspritzen mit etwas Wasser 3 g Krystalle gewinnen, welche die oben erwähnte Naphtylaminreaktion erst nach mehrmaligem Umlösen aus kochendem Ligroin oder Aceton (Anspritzen mit Wasser) nicht mehr zeigen (Filtrate = C). Dieses Hauptprodukt ist nach der Krystallisation aus Petroläther reines *p*-Bromphenyl-azo-methyl-anilidoxyd vom Smp. $77\text{—}78^\circ$

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{ON}_3\text{Br}$	Ber. C 50,98	H 3,95	N 13,73%
	Gef. „ 50,83; 50,69	„ 4,40; 3,72	„ 13,46%

Aus C fällt nach Entfernung des Alkohols und Zusatz von Wasser noch mehr zunächst öliges, bald erstarrendes Dibrom-azoxybenzol aus (Smp. $168,5\text{—}169^\circ$ nach dem Umkrystallisieren); aus den Mutterlaugen kann ein durch verdünnte Schwefelsäure abtrennbares Öl (äusserst wenig) isoliert werden, wahrscheinlich Monomethylanilin.

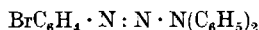
Durch Zinkstaub (0,4 g) wird das Anilidoxyd (1 g) in einer Lösung von Alkohol (60 cm³) und Eisessig (30 cm³) bei 0° zur Hauptsache reduziert zu *p,p'*-Dibrom-azobenzol, das sich bald freiwillig ausscheidet und durch Verdünnen mit Wasser vermehrbar ist. Smp. nach der Krystallisation aus Benzol 200° . Bei Verarbeitung aller Mutterlaugen, in denen Ammoniak enthalten ist, gelingt es,

¹⁾ Über den Schmelzpunkt s. A. 420, 158, Note 2 (1919).

²⁾ Entstehungsweise B. 32, 3558 (1899).

p-Bromanilin und besonders Monomethylanilin in Form der entsprechenden Benzolsulfoderivate (trennbar durch verdünnte Natronlauge) in reinem Zustand abzuscheiden. Schmelzpunkte 136—136,5°, bzw. 78—79°.

IV. *p*-Bromphenyl-azo-diphenylamidoxyd.



O

p-Bromnitrosobenzol (2 Mol), in der zur Lösung erforderlichen Alkoholmenge gelöst, wird in die alkoholische Lösung des Diphenylhydrazins (1 Mol) eingetragen. Temperatur etwa 0°. Verarbeitung und Bezeichnung wie bei II (A und B). A, gelbes Krystallpulver vom Smp. 117°, gibt direkt keine Naphtylaminreaktion. Beim fraktionierten Umlösen aus Alkohol wird zuerst p,p'-Dibrom-azoxybenzol (Smp. 168,5—169,5°), dann ein zweiter Anschuss (Hauptprodukt) erhalten, der nach wiederholter Krystallisation aus Ligroin, Alkohol und Eisessig konstant bei 119—120° schmilzt und reines Amidoxyd ist. Die Naphtylaminfärbung tritt nach Zusatz von Zinkstaub erst nach einiger Zeit ein, nicht sofort wie bei den obigen, mit α -Methylphenylhydrazin dargestellten Amidoxyden.

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{ON}_3\text{Br}$	Ber. C 58,69	H 3,8	N 11,41%
	Gef. „ 58,35	„ 4,18	„ 11,24%

Das grösstenteils vom Alkohol befreite, dann mit Wasser aufgenommene und gekochte B ist ein bei kurzer Digestion mit warmer, verdünnter Salzsäure erstarrendes Öl, das sich nach der Reinigung wieder als Dibrom-azoxybenzol erweist. Das Filtrat des Öls zeigt, nachdem sein Inhalt mit Äther gesammelt und der Ätherrückstand mit heissem Wasser aufgenommen und filtriert ist, alle kennzeichnenden Reaktionen des p-Bromphenyl-hydroxylamins.

Reduktion des Amidoxyds: 4,5 g, gelöst in 130 cm³ Alkohol und 40 cm³ Eisessig. 3 g Zinkstaub von 70%. Temperatur etwa 0°. Schon sehr bald intensive Naphtylaminreaktion. Der abgesaugte Zinkstaub gibt an Gasolin etwas Dibrom-azoxybenzol ab. Das Filtrat scheidet beim Verdünnen mit Wasser gelbe Nadeln aus, die nach der Krystallisation aus heissem Ligroin reines, farbloses p,p'-Dibrom-hydrazobenzol vom Smp. 130—131° darstellen. Das wässrige Filtrat, aus dem man den Alkohol grösstenteils verdunsten liess, wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Äther erst so, wie es war (Extraktrückstand I), dann nach dem Alkalisieren (Ammoniak nachweisbar) ausgezogen (Extraktrückstand II).

I besteht aus einem Öl a, von dem man abgiesst, und einer essigsauren Lösung b. a liess sich durch abgestufte Krystallisation aus Ligroin zerlegen. Zuerst erschien Dibrom-hydrazobenzol,

dann Dibrom-azobenzol (Smp. 204—205°), während in der Mutterlauge nach völligem Verdunsten ein allmählich erstarrendes Öl verblieb, das sich nach der (auch mit Dampfdestillation bewerkstelligten) Reinigung als Diphenylamin vom Smp. 54° auswies. Aus b erschien beim Verdunsten zunächst Dibrom-azobenzol. Aus dem mit Wasser versetzten und mit Äther ausgezogenen Filtrat wurden (nach Entfernung des Äthers) durch Anspritzen mit Wasser weisse Nadeln gefällt, die nach dem Umlösen aus Ligroin bei 184—185° schmolzen und durch direkten Vergleich mit einem Kontrollpräparat als Diphenyl-acethydrazid ($C_6H_5)_2N \cdot NH(CO \cdot CH_3)$ identifiziert wurden¹⁾ (N Ber. 12,39, Gef. 12,64).

Extraktückstand II behandelte man zur Bindung der Basen mit Brenztraubensäure und filtrierte die wässrige Lösung von einer gelben Schmiere; die Basen wurden nach dem Alkalisieren mit Äther gesammelt. Auf diese Weise isolierte man p-Bromanilin; Schmelzpunkt nach der Krystallisation aus Ligroin 63°

Ponte Tresa bei Lugano (Schweiz).

Über angebliche elektrochemische Sulfonierung eines aromatischen Kohlenwasserstoffs

von Fr. Fichter, H. E. Suenderhauf und A. Goldach.

(16. XII. 30.)

K. Puls²⁾ hat vor 30 Jahren eine elektrochemische Sulfonierung des Toluols beschrieben, darauf beruhend, dass eine Mischung von Toluol, Äthylalkohol und Schwefelsäure elektrolysiert wird. An der Anode finde dann einerseits die Oxydation des Methyls zu Carboxyl, andererseits die Einführung einer Sulfonsäuregruppe $-SO_3H$ in den Benzolkern in Parastellung zum Methyl bzw. Carboxyl statt, indem die Säurekonzentration dort soweit gesteigert werde, um die Sulfonierung zu ermöglichen. So soll p-Sulfobenzoesäure entstehen.

Obschon in der zitierten Abhandlung keine Analysen mitgeteilt sind, ist doch die elektrochemische Sulfonierung unter der Rubrik „Substitution durch ein Konzentrationsprodukt“ in die Lehrbücher³⁾ der organischen Elektrochemie aufgenommen worden,

¹⁾ *Tafel*, B. 25, 414 (1892).

²⁾ *Ch. Z.* 25, 263 (1901).

³⁾ A. Moser, *Elektrolytische Prozesse der organischen Chemie*, Halle 1910, S. 102; C. J. Brockman, *Electro-organic Chemistry*, New York 1926; beide machen ausserdem den Fehler, dass sie A. Merzbacher und E. F. Smith, *Am. Soc.* 22, 723 (1900), die Verantwortung für die angebliche Sulfonierung mit aufbürden, während jene Autoren nur Äthylbenzoat, Benzaldehyd und Harz unter den Produkten der elektrochem. Oxydation einer Mischung von Toluol, Alkohol und Schwefelsäure anführen.

dann Dibrom-azobenzol (Smp. 204—205°), während in der Mutterlauge nach völligem Verdunsten ein allmählich erstarrendes Öl verblieb, das sich nach der (auch mit Dampfdestillation bewerkstelligten) Reinigung als Diphenylamin vom Smp. 54° auswies. Aus b erschien beim Verdunsten zunächst Dibrom-azobenzol. Aus dem mit Wasser versetzten und mit Äther ausgezogenen Filtrat wurden (nach Entfernung des Äthers) durch Anspritzen mit Wasser weisse Nadeln gefällt, die nach dem Umlösen aus Ligroin bei 184—185° schmolzen und durch direkten Vergleich mit einem Kontrollpräparat als Diphenyl-acethydrazid ($C_6H_5)_2N \cdot NH(CO \cdot CH_3)$ identifiziert wurden¹⁾ (N Ber. 12,39, Gef. 12,64).

Extraktückstand II behandelte man zur Bindung der Basen mit Brenztraubensäure und filtrierte die wässrige Lösung von einer gelben Schmiere; die Basen wurden nach dem Alkalisieren mit Äther gesammelt. Auf diese Weise isolierte man p-Bromanilin; Schmelzpunkt nach der Krystallisation aus Ligroin 63°

Ponte Tresa bei Lugano (Schweiz).

Über angebliche elektrochemische Sulfonierung eines aromatischen Kohlenwasserstoffs

von Fr. Fichter, H. E. Suenderhauf und A. Goldach.

(16. XII. 30.)

K. Puls²⁾ hat vor 30 Jahren eine elektrochemische Sulfonierung des Toluols beschrieben, darauf beruhend, dass eine Mischung von Toluol, Äthylalkohol und Schwefelsäure elektrolysiert wird. An der Anode finde dann einerseits die Oxydation des Methyls zu Carboxyl, andererseits die Einführung einer Sulfonsäuregruppe $-SO_3H$ in den Benzolkern in Parastellung zum Methyl bzw. Carboxyl statt, indem die Säurekonzentration dort soweit gesteigert werde, um die Sulfonierung zu ermöglichen. So soll p-Sulfobenzoesäure entstehen.

Obschon in der zitierten Abhandlung keine Analysen mitgeteilt sind, ist doch die elektrochemische Sulfonierung unter der Rubrik „Substitution durch ein Konzentrationsprodukt“ in die Lehrbücher³⁾ der organischen Elektrochemie aufgenommen worden,

¹⁾ *Tafel*, B. 25, 414 (1892).

²⁾ *Ch. Z.* 25, 263 (1901).

³⁾ A. Moser, *Elektrolytische Prozesse der organischen Chemie*, Halle 1910, S. 102; C. J. Brockman, *Electro-organic Chemistry*, New York 1926; beide machen ausserdem den Fehler, dass sie A. Merzbacher und E. F. Smith, *Am. Soc.* 22, 723 (1900), die Verantwortung für die angebliche Sulfonierung mit aufbürden, während jene Autoren nur Äthylbenzoat, Benzaldehyd und Harz unter den Produkten der elektrochem. Oxydation einer Mischung von Toluol, Alkohol und Schwefelsäure anführen.

und sogar das *Beilstein'sche Handbuch*¹⁾ bringt diese Reaktion unter Toluol.

Im hiesigen Laboratorium sind schon verschiedene aromatische Kohlenwasserstoffe, in mehr oder weniger verdünnter Schwefelsäure emulgiert, elektrochemisch oxydiert worden; in keinem einzigen Fall aber liess sich an der Anode die Bildung einer Sulfosäure beobachten.

Allerdings haben wir unsere Versuche nie unter Zusatz von Alkohol angestellt; denn die Gegenwart eines zweiten organischen Stoffes kompliziert die an sich schon verwickelten Oxydationswege in schwer zu übersehender Weise. Andererseits ist es durch Verwendung von Alkohol natürlich möglich, eine homogene Lösung zu erzielen, in der Schwefelsäure ohne oder fast ohne Wasser auf das Toluol einwirken kann, was einer allfälligen Sulfonierung günstig wäre. Darum unternahmen wir eine Nachprüfung der Versuche von *Puls*.

Elektrolyse von Mischungen von Toluol, Alkohol und Schwefelsäure.

Nachdem sich in den ersten Versuchen gezeigt hatte, dass eine Tonzelle überflüssig ist, wurden die Elektrolysen folgendermassen angesetzt.

40 cm³ Toluol, 180 cm³ 92,5-proz. Alkohol und 30 cm³ konz. Schwefelsäure kamen in einen Bleitopf von 135 mm Höhe und 85 mm innerem Durchmesser, der als Kathode diente; er wird mit einem Bleideckel unter Dichtung durch einen Gummiring verschlossen. Durch die mittlere Bohrung im Deckel geht die Achse eines Platinrührers, der gleichzeitig als Anode wirkt; er bestand aus einem starken Platinblech mit Stiel und besass eine Gesamtoberfläche von 26,8 cm², so dass bei der angewendeten Stromstärke von 5 Amp. die anodische Stromdichte 0,19 Amp./cm² ausmachte. Ein seitlicher Tubus war mit einem Rückflusskühler verbunden, um das Entweichen des Alkohols zu verhindern. Der Bleitopf wurde von aussen mit fliessendem Wasser gekühlt, so dass die Temperatur des Elektrolyten sich zwischen 30° und 35° bewegte. Das Toluol veranlasst unter diesen Umständen die Bildung dunkler, klebriger Oxydationsprodukte, die oft an der Anode haften.

Die durch die Oxydation des Toluol im Kern oder in der Seitenkette entstehenden nicht sulfonierten Verbindungen haben wir vernachlässigt und unsere Aufmerksamkeit ausschliesslich auf die Sulfonsäuren gerichtet. Um diese zu fassen, wurde nach beendeter Elektrolyse (über die Dauer derselben siehe unten) die Lösung mit Wasser verdünnt, mit Bariumcarbonatbrei versetzt und bis zur neutralen Reaktion gerührt; gelegentlich wurde am Schluss mit Bariumhydroxyd etwas überneutralisiert und mit Hilfe von Kohlendioxyd das überschüssige Bariumhydroxyd wieder ausgefällt. Der grösste Teil der harzigen Stoffe bleibt im Neutralisationsschlamm; ist noch unangegriffenes Toluol vorhanden, so scheidet es sich als Öl ab.

¹⁾ IV. Aufl., Bd. 5, S. 284.

Das Filtrat wird eingedampft, wobei am Anfang Bariumcarbonat (aus dem gelösten Bariumbicarbonat stammend) ausfällt, und schliesslich erhält man eine braun gefärbte Krystallisation, die nochmals gelöst und mit Tierkohle entfärbt wird; so gewinnt man farblose Krystalle eines leichtlöslichen Bariumsalzes.

Die Ausbeute an diesem Salz, in rohem Zustand gewogen, nimmt anfänglich mit der Strommenge zu, um später stark abzufallen, wovon Tabelle I eine Übersicht bietet:

Tabelle I.

Elektrolysendauer Stdn.	2	4	6	8	10	12
Coulombmeter g Cu . .	10,89	23,21	35,12	46,78	59,6	70
Rohes Bariumsalz, g . .	7	8,8	14,6	17,0	29	19

Bei längeren Elektrolysen (über 6 Stunden) findet sich mehr und mehr Bariumacetat in dem Produkte. Zum Nachweis des Acetats benützten wir mit Erfolg die von *Deodata Krueger*¹⁾ beschriebene Reaktion mit Lanthanhydroxyd und Jod.

Das erhaltene Salz ist nun aber nicht, wie *Puls* angenommen hat, das Bariumsalz der p-Sulfobenzoesäure, sondern das der Äthylschwefelsäure, die während der Elektrolyse aus dem Alkohol und der Schwefelsäure entsteht. Diese Reaktion stellt ja ebenfalls eine Substitution an der Anode vor, aber die Bildung von Äthylschwefelsäure aus Äthylalkohol und Schwefelsäure verläuft viel leichter als die Bildung einer aromatischen Sulfosäure; es genügt ja schon, Alkohol und konz. Schwefelsäure zusammenzubringen, um eine gewisse Menge des sauren Esters zu erzeugen, und *Renard*²⁾ hat gezeigt, dass die Elektrolyse einer Mischung von 100 cm³ Äthylalkohol und 5 cm³ 25-proz. Schwefelsäure reichlich Äthylschwefelsäure und Äthylacetat liefert.

Der experimentelle Beweis, dass das Produkt unserer Elektrolysen äthylschwefelsaures Barium ist, wurde erbracht:

- a) durch Analysen des umkrystallisierten Salzes;
- b) durch die Beobachtung, dass blosses Kochen mit Bariumchlorid und verdünnter Salzsäure alle Schwefelsäure aus der Verbindung abspaltet, was bei p-Sulfobenzoesäure undenkbar wäre;
- c) durch die Umwandlung des Bariumsalzes in das entsprechende gut charakterisierte Ammoniumsalz;
- d) durch Elektrolysen von Schwefelsäure und Alkohol ohne Toluol, die dasselbe Produkt lieferten;
- e) durch Elektrolysen von Schwefelsäure und Toluol ohne Alkohol, die kein lösliches Bariumsalz ergaben.

Das Bariumsalz der Äthylschwefelsäure krystallisiert mit 2 Mol Krystallwasser; doch ist es schwer, eine richtige Wasserbestimmung durchzuführen, weil während des Trocknens schon bei Temperaturen

¹⁾ B. 62, 2776 (1929).

²⁾ Ann. chim. [5] 17, 289 (1879); *Schloetter*, Diss. Techn. Hochschule München 1902.

unter 100° Zersetzung eintritt, die sich durch Verfärbung der Substanz und durch Geruch nach Alkohol kundgibt. Man erzielt deshalb keine Gewichtskonstanz. Wir haben aus diesem Grunde darauf verzichtet, das Krystallwasser direkt zu bestimmen.

Das krystallisierte Salz wurde in lufttrockenem Zustand abgewogen und in einer Portion Barium-ion als Bariumsulfat gefällt; eine andere Portion wurde in einem Kölbchen unter Rühren mit Bariumchlorid und verdünnter Salzsäure 3—4 Stunden gekocht und aus dem entstandenen Bariumsulfat der Schwefelgehalt des Salzes berechnet. Die verschiedenen in Frage stehenden Salze unterscheiden sich besonders typisch im Atomverhältnis von Barium und Schwefel, denn im Bariumsalz der Sulfobenzoesäure $C_7H_4O_5S\text{Ba}$ (Ber. 40,705% Ba, 9,50% S) kommt 1 Atom Barium auf 1 Atom Schwefel, im Bariumsalz der Äthyl-schwefelsäure $C_4H_{10}O_8S_2\text{Ba}$ (Ber. 35,44% Ba, 16,545% S) kommt 1 Atom Barium auf 2 Atome Schwefel, und im Bariumacetat $C_4H_8O_4\text{Ba}$ (Ber. 53,78% Ba) fehlt der Schwefel gänzlich. Wir vermuten, dass der Irrtum bei *Puls* dadurch entstanden ist, dass er eine Mischung von äthylschwefelsaurem und essigsäurem Barium in Händen hatte, in welcher der Bariumgehalt herauf, der Schwefelgehalt dagegen herabgedrückt war; auch wir fanden (namentlich bei einer ersten Bearbeitung durch Dr. S. Stern) gelegentlich bei langen Elektrolysen derartige Mischungen, deren Zusammensetzung derjenigen des sulfobenzoesauren Bariums sehr nahe kam.

Wir beschränken uns hier auf die Wiedergabe weniger Analysen des reinen, so dargestellten äthyl-schwefelsauren Bariums aus einem sehr reichhaltigen Zahlenmaterial:

0,4888 g Subst. gaben	0,2670 g BaSO_4	entsprechend	0,1571 g Ba
0,4820 g Subst. gaben	0,5387 g BaSO_4	entsprechend	0,0739 g S
0,5779 g Subst. gaben	0,3156 g BaSO_4	entsprechend	0,1857 g Ba
0,4029 g Subst. gaben	0,4559 g BaSO_4	entsprechend	0,0626 g S
$C_4H_{10}O_8S_2\text{Ba} + 2H_2O$	Ber. Ba 32,43	S 15,14%	Ba:S 1:2
	Gef. „ 32,14; 32,14	„ 15,34; 15,53%	„ 1:2,04; 1:2,08

Ammoniumsalz der Äthyl-schwefelsäure.

Das aus dem Bariumsalz durch Fällung mit Ammoniumcarbonat gewonnene Ammoniumsalz wurde im Vakuumexsikkator zur Krystallisation gebracht, und wies dann den Smp. 96—97° auf, während F. Krafft und E. Bourgeois¹⁾ ihn zu 97—99° angeben.

0,3340 g Subst. gaben	0,5384 g BaSO_4	entsprechend	0,0739 g S
$C_2H_5O_4\text{NS}$	Ber. S 22,40	Gef. S 22,13%	

Elektrolysen ohne Toluol oder ohne Alkohol.

Die Elektrolyse einer Mischung von 180 cm³ Alkohol und 30 cm³ Schwefelsäure ohne Toluol liefert genau dasselbe äthyl-schwefelsaure Barium, das aber frei war von harzigen und färbenden Verunreinigungen. Nach Abscheidung von 32 g Kupfer im Coulombmeter wurden 10 g fast reines Produkt erhalten; man kann also annehmen, dass praktisch dieselbe Ausbeute entstand wie bei Gegenwart von Toluol, denn das dort nach derselben Ampère-Stundenzahl gewonnene Rohprodukt, 14,6 g, enthielt noch harzige Beimengungen.

¹⁾ B. 25, 474 (1892).

0,1131 g Subst. gaben 0,0608 g BaSO ₄ entsprechend 0,0358 g Ba			
0,1643 g Subst. gaben 0,1839 g BaSO ₄ entsprechend 0,0252 g S			
C ₄ H ₁₀ O ₈ S ₂ Ba + 2H ₂ O	Ber. Ba 32,43	S 15,14%	Ba:S 1:2
	Gef. „ 31,63	„ 15,37%	„ 1:2,08

Der Gegenversuch, die Elektrolyse einer Mischung von 80 cm³ Toluol mit 50 cm³ konz. Schwefelsäure und 50 cm³ Wasser ohne Alkohol, gab nach dem Neutralisieren mit Bariumcarbonat überhaupt kein Bariumsalz einer organischen Säure, sondern nur einen unbedeutenden Rückstand, der aus den Verunreinigungen des käuflichen Bariumcarbonats stammte.

Schluss.

Wir kommen also zu folgendem Schluss: Die Elektrolyse einer Mischung von Toluol, Äthylalkohol und Schwefelsäure liefert keine Sulfobenzoessäure, entgegen den in der Literatur vorhandenen Angaben. Es findet keine Substitution des Benzolkerns durch die Sulfosäuregruppe statt. Es entsteht lediglich Äthylschwefelsäure, an deren Bildung das Toluol unbeteiligt bleibt. Die Veresterung der Schwefelsäure wird erleichtert durch das geringe Leitvermögen der Mischung, das bei Anwendung auch nur mässiger Stromstärken zur Erwärmung der Elektrolyten trotz äusserer Wasserkühlung führt.

ANHANG.

Über die elektrochemische Oxydation von Acetophenon

von H. E. Suenderhauf.

Nur in einem zeitlichen, nicht in einem inneren Zusammenhang mit der obigen kritischen Studie wurde eine Untersuchung über die elektrochemische Oxydation von Acetophenon ausgeführt, über die sehr kurz berichtet werden kann, weil sie trotz mildester Bedingungen zu keinem für Acetophenon irgendwie charakteristischen Oxydationsprodukt geführt hat, sondern nur zur Kernspaltung und Bildung von Malein- und Fumarsäure.

Das Acetophenon wurde, in n. Schwefelsäure emulgiert, in einer Bleitopf-anode mit geringer Stromdichte und unter Kühlung oxydiert; die Kathode rotierte mit ihrer Tonzelle und wirkte als Rührer. Das erhaltene braune ölige Oxydationsprodukt enthielt noch viel unverändertes Acetophenon und gab bei der Destillation im Vakuum höher siedende Fraktionen, die mit Eisen(III)chlorid violette und grüne Farbreaktionen zeigten und vermutlich phenolartige Abkömmlinge des Acetophenons enthielten; aber das einzige kristallisierte Produkt, das in spärlicher Ausbeute aus der höchstsiedenden Fraktion herauskam, war ein auf Grund der stark verschiedenen Löslichkeiten leicht trennbares Gemisch von Fumarsäure und Maleinsäure.

3,930 mg Subst. (Smp. 279—280°) gaben 6,100 mg CO₂ und 1,315 mg H₂O

4,510 mg Subst. (Smp. 131—132°) gaben 6,89 mg CO₂ und 1,495 mg H₂O

C ₄ H ₄ O ₄	Ber. C 41,37	H 3,47%
	Gef. „ 42,33; 41,66	„ 3,74; 3,70%

Es gelingt auf keine Weise, die Oxydationskraft der Anode soweit zu mässigen, dass etwa, wie bei der chemischen Oxydation des Acetophenons, Benzoessäure oder Phenylglyoxyssäure entsteht.

Basel, Anstalt für anorganische Chemie, Dezember 1930.

Conseil de la Chimie suisse.

Séance du 18 octobre 1930, à Berne.

La séance est ouverte à 14.30 heures sous la présidence de Mr. *Fichter*, président; y assistent MM. *Bosshard*, *Engi*, *Waser* et *Tschumi*. Sont absents MM. *Briner*, *Pictet* et *Rehsteiner*.

Les procès-verbaux de la séance du 22 février 1930 sont adoptés.

Le rapport de l'activité du Conseil pendant l'année 1929 est lu par le président; il sera publié dans les Actes de la Société helvétique des sciences naturelles.

La dixième Conférence de l'Union internationale de chimie, tenue à Liège du 14 au 20 septembre dernier, donne l'occasion à M. le Président de présenter un rapport complet et très intéressant. Nous ne pouvons, dans le cadre d'un simple procès-verbal, faire figurer même un résumé de ce rapport, qui sera du reste distribué en double aux comités des diverses sociétés faisant partie du Conseil. Relevons simplement la part très grande qu'a prise la science suisse à cette Conférence et que sur onze communications scientifiques présentées, deux l'ont été par des Suisses, MM. Prof. Dr. *Amé Pictet* à Genève, sur l'amidon et ses produits de dégradation et le Prof. Dr. *Karrer*, Zürich, sur des questions de structure de polysaccharides.

L'organisation de la Conférence en Suisse en 1934 est discutée; le Conseil décide d'adjoindre au Conseil de la chimie suisse, comme délégués de la Société suisse de chimie, 8 nouveaux membres représentant les Universités, choisis parmi les professeurs ayant déjà participé aux Congrès internationaux. Les deux autres Sociétés du Conseil déléguent en outre chacune trois membres supplémentaires. La première réunion de cette Commission pourrait avoir lieu au printemps prochain.

Le Congrès international de chimie à Madrid en 1932 donne l'occasion au Conseil de trancher une question relative à la présentation des travaux scientifiques qui seront annoncés.

La question du budget est de nouveau à l'ordre du jour et la répartition¹⁾ des frais administratifs entre les trois sociétés doit être à nouveau discutée après entente avec les trois Comités du groupement.

L'augmentation du travail de correspondance de M. le Président nécessite une allocation supplémentaire à sa dactylographe; le Conseil décide de lui allouer fr. 300.—, dépense qui sera répartie entre les trois sociétés, proportionnellement à l'échelle établie.

Le Conseil décide enfin de renvoyer aux sociétés intéressées les invitations qui lui parviendraient de la part de sociétés scientifiques étrangères; c'est à la société qui délègue un représentant de supporter les frais de cette délégation.

La parole n'étant pas demandée pour des propositions individuelles, M. le Président lève cette intéressante séance à 16.40 heures.

Lausanne, le 15 décembre 1930

Le Secrétaire:

L. Tschumi.

Approuvé: Bâle, le 16 décembre 1930

Le Président:

Fr. Fichter,

¹⁾ Helv. 5, 824 (1922).

Liste bibliographique
des travaux de chimie faits en Suisse
1930.

Août.

183. *Baur (Emil)*. Über die Knallgasphotolyse. Zürich. Physikal.-chem. Lab. der T. H. — Z. wissenschaftl. Photogr. **23**, 163.
184. *Buxtorf (Fritz)*. Über stickstoffhaltige, cyclische Verbindungen, die sich vom Campher ableiten. Diss. Basel (Prof. Rupe).
185. *Fellenberg (Th. von)*. Die Bestimmung kleinster Jodmengen in organischen Materialien. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Bioch. Z. **224**, 170 und Mitt. **21**, 183.
186. *Fellenberg (Th. von)*. Joduntersuchungen im Bad Hall in Oberösterreich. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **21**, 188.
187. *Fellenberg (Th. von)*. Zur Analyse der Eierteigwaren. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **21**, 205.
188. *Kreis (Hans)*. Über ein Sediment aus griesiger Milch. Basel-Stadt. Lab. des Kantons-Chemikers. — Mitt. **21**, 229.
189. *Kreis (Hans)* und *Iselin (Ernst)*. Ein altes Wurstbindemittel unter der neuen Bezeichnung Milpu. Basel-Stadt. Lab. des Kantons-Chemikers. — Mitt. **21**, 234.
190. *Kreis (Hans)* und *Viollier (Raoul)*. Zum Sorbitverfahren. Basel-Stadt. Lab. des Kantons-Chemikers. — Mitt. **21**, 231.
191. *Kuenzi (Fritz)*. Beiträge zur Umlagerung von Acetylen-carbinolen. Diss. Basel (Prof. Rupe).
192. *Lichtenstein (Noah)*. Zur Kenntnis des Cotoins und anderer Oxycarbonylverbindungen. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
193. *Lindenmaier (Werner)*. Die Elektrolyse von Ammoniumsalzen der Fettsäuren. Diss. Basel (Prof. Fichter).
194. *Mürki (Hans)*. Über die Wertbestimmung des Opiums und einiger anderer Alkaloid-Drogen. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Eder).
195. *Ott (E.)*. Neue Absorptionspipette für die exakte Gasanalyse. Zürich. — Monats-Bull. Schweiz. Ver. Gas- und Wasserfachm. **10**, 275.
196. *Pritzker (J.)* und *Jungkunz (Rob.)*. Über Vorkommen und Nachweis des 2,3-Butylen-glykols in Wein, Obstwein und anderen vergorenen Säften. Basel. — Mitt. **21**, 236.
197. *Sarasin (Alexander)*. Experimentelle Studien über den Einfluss der Konstitution auf die Schmelzdiagramme von Zweistoffsystemen aromatischer Verbindungen. Diss. Basel (Prof. Bernoulli).
198. *Wiegner (Georg)* und *Russell (E. Walter)*. Über die Bestimmung der Teilchenzahlen in Solen durch Auszählen im Ultramikroskop. Zürich. Agrik.-chem. Lab. der T. H. — Koll. Z. **52**, 1, 189.
199. *Schweizer (Ch.)*. Serologische Agglutination durch Präzipitin. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **21**, 223.
200. *Zäch (Clemens)*. Zum Nachweis von Benzoesäure in Wein. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **21**, 244.

Septembre.

201. *Barta (Georg)*. Versuche zur Synthese von komplizierteren, kernsubstituierten β -Phenyläthylaminen. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Dr. Ebel).
202. *Ephraïm (Fritz)*. Über ein neues Reagens zur qualitativen und quantitativen Bestimmung des Kupfers. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — B. **63**, 1928.
203. *Forbat (Elemer)*. Untersuchungen über Bixin, den Farbstoff von Bixa Orellanea L. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Kuhn).

204. *Goldach (A.)*. Oxydationen von Anionen und Kationen mit Fluor. Diss. Basel (Prof. Fichter).
205. *Karrer (P.)*. Der enzymatische Abbau von nativer und umgefällter Cellulose, von Kunstseiden und von Chitin. Zürich. Chem. Inst. — Koll. Z. **52**, 304.
206. *Laar (J. J. van)*. Einiges über die Zustandsgleichung fester Körper bei höheren Temperaturen. Tavel bei Clarens. — Z. Phys. **62**, 77.
207. *Lutz (H. E. W.)*. Über den Safranbitterstoff Pikrocrocin. Zürich. T. H. — Bioch. Z. **226**, 97.
208. *Sonder (R. A.)*. Über die Häufigkeitszahlen der Elemente und die Existenz eines neuen periodischen Systems. Herrliberg-Zürich. — Z. anorg. Ch. **192**, 257.
209. *Staudinger (H.)*, *Frey (K.)*, *Signer (R.)*, *Stark (W.)* und *Widmer (G.)*. Über hochpolymere Verbindungen. Über Cellulose. Zürich. Chem. Lab. der T. H. — B. **63**, 2308.
210. *Walder (Heinrich)*. Beitrag zur Kenntnis der Indolfarbstoffe. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Kuhn).
211. *Wieland (Werner)*. Ein Beitrag zur Kenntnis der Kieselsäure. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Treadwell).
212. *Zbinden (Christian)*. Recherches spectrographiques sur des cendres de sangs et d'organes humains. Lausanne. Lab. de chim. minérale de l'Univ. — Mémoires de la Soc. vaudoise des Sc. nat. **3**, 233. A. P.

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher:

(Die Redaktion verpflichtet sich nicht zur Besprechung der eingesandten Werke).

Livres reçus par la Rédaction:

(La rédaction ne s'engage pas à publier des analyses des ouvrages qui lui sont soumis).

Kunstseide, von *A. Linder*, 56 SS., Verlag B. Wepf & Cie., Basel, 1930, Fr. 2.50.
Wegweiser durch die Chemie, von *Karl Kohlenberg* und *Otto Reifensstahl*, 32 SS.
Verlag Friedrich Vieweg & Sohn A.-G., Braunschweig 1930.

Tables annuelles de Constantes et Données numériques de Chimie, de Physique, de Biologie et de Technologie. Volume VII (années 1925—26), première partie XXXV et 946 pages, deuxième partie XV et 950 pages. Secrétaire général: *Charles Marie*, Docteur ès Sciences. Editeurs *Gauthiers-Villars & Cie.*, Paris 1930. Prix: relié frs. franç. 625.— broché frs. 585.—.

Tables de p_H , par *E. Vellinger*, publiées par la „Station Océanographique de Salammbô“, à Carthage (Tunisie), octobre 1930, 71 pages. Prix: broché frs. 40.—

Errata.

Helv. **13**, 1080 (1930), Abhandlung *H. v. Euler*, *V. Demole*, *P. Karrer* und *O. Walker*, Zeile 16 v. o., lies „2-promill. Lösung“ statt „2-proz.“.

Helv. **13**, 1104, Zeile 2 und Zeile 15 v. o., lies „Hippophaë“ statt „Hippophaes“.

Helv. **13**, 1320, Zeile 2 v. o., lies „August Brunner“ statt *Albert Brunner*.

Über 2,1-Thio-indigoide der Anthrachinonreihe

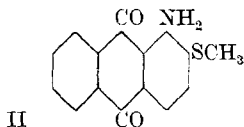
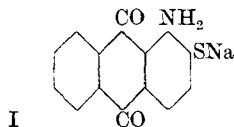
(5. Mitteilung über Anthracenderivate¹⁾)

von Paul Ruggli und Walter Heitz.

(12. I. 31.)

Als die vorliegende Untersuchung begonnen wurde, waren von Anthrachinon-thio-indigoiden nur die 2,3-Verbindungen aus 2-Chlor-3-carbonsäure und Thio-glycolsäure durch die Patente der *Gesellschaft für Chemische Industrie* in Basel bekannt. Unsere Versuche in der 2,1-Reihe verfolgten ursprünglich andere Ziele, nämlich die Darstellung von Thiazolen, über die in der nächstfolgenden Arbeit berichtet wird. Da unser Material zu weiteren Ringschlussversuchen geeignet erschien, wandten wir uns weiter der Synthese von „Oxythionaphtenen“ und Indigoiden der 2,1-Reihe zu, die den Gegenstand der vorliegenden Mitteilung bilden.

Als Ausgangsmaterial diente ein *o*-Amino-thio-phenol, das 1-Amino-2-mercapto-anthrachinon der Formel I, das durch längeres Erhitzen von 1-Amino-anthrachinon mit Natriumsulfid in Form seines gut krystallisierenden Natriumsalzes erhalten wird²⁾. Die violette alkalische Lösung dieser Substanz lässt sich leicht mit Dimethylsulfat methylieren und gibt den roten Methyl-thio-äther II.



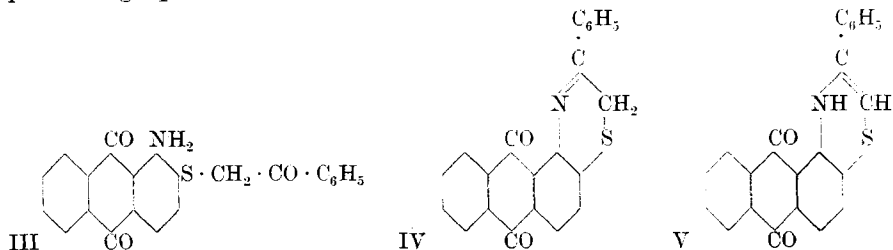
Bei Umsetzungen des Amino-mercaptans (Natriumsalz) mit Halogenderivaten reagiert die Mercaptangruppe infolge ihrer grossen Aktivität sehr leicht. Die Aminogruppe verhält sich wesentlich träger und wird von Halogenverbindungen unter milden Bedingungen nicht angegriffen; sie ist aber zu Ringschlüssen befähigt und kann auch über die Diazoreaktion durch andere Gruppen ausgetauscht werden.

So geht das Amino-mercaptan (I) beim Schütteln mit *o*-Bromacetophenon unter gelindem Erwärmen in das entsprechende (1-Amino-anthrachinon-2-thiomethyl)-phenyl-keton (III) über. In diesem lässt sich das Carbonyl leicht mit der orthoständigen Aminogruppe kondensieren; beim Erhitzen auf 130° oder beim Erwärmen mit Eisessig oder Nitrobenzol spaltet sich eine Molekel Wasser ab,

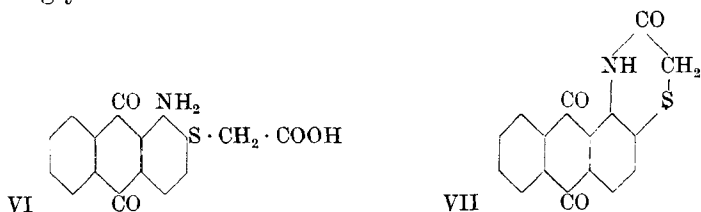
¹⁾ 4. Mitteilung Helv. 13, 409 (1930).

²⁾ D. R. P. 290 080 der *Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron* (1916); Frdl. 12, 439.

und man erhält eine blaue Substanz der Formel IV bzw. V, die den Charakter eines Ketimids hat und einen Thiazinring an den Anthrachinonring angegliedert enthält. Dieselbe Substanz wird auch erhalten, wenn man das offene Keton in konz. Schwefelsäure löst und mit Wasser wieder ausfällt. Beim Verküpen geht das Ketimid in Lösung, wird aber dabei leicht unter Rückbildung von Acetophenon gespalten.



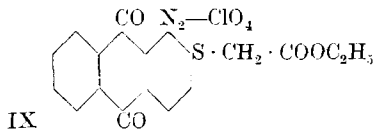
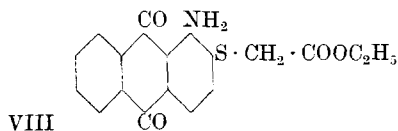
Für unsere Zwecke war die Kondensation mit Monochlor-essigsäure von Interesse; sie verlief sehr glatt und ergab die 1-Amino-anthrachinon-2-thioglycolsäure (VI), welche als Natriumsalz zinnoberrote Nadelchen bildet. Um nun in die benachbarte 1-Stellung eine Carboxylgruppe einzuführen, musste die Amino-Gruppe zunächst durch den Cyanrest ersetzt werden. Da die Diazotierung der Amino-anthrachinone aber ihre Lösung in konz. Schwefelsäure erfordert, trat schon hierbei wieder der naheliegende Ringschluss zu einem Thiazin ein, und man erhielt das orangegelbe Lactam der Formel VII, das auch auf anderem Wege, zum Beispiel durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid oder Eisessig erhältlich ist. Es ist beständig gegen kalte Natronlauge, wird aber beim Erwärmen mit roter Farbe gelöst, indem wieder Aufspaltung zu Amino-anthrachinon-thioglycolsäure eintritt.



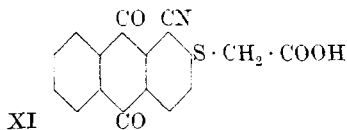
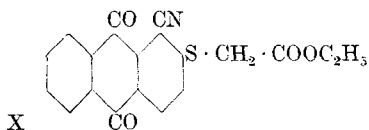
Da der leichte Ringschluss der freien Säure störend im Wege stand, haben wir das Amino-mercaptan (I) mit dem Ester der Bromessigsäure umgesetzt. Der entstehende 1-Amino-anthrachinon-2-thioglycolsäure-äthylester (VIII) zeigte keine so grosse Neigung zum Ringschluss¹⁾ und liess sich daher mit Nitrosylschwefelsäure glatt diazotieren. Die Diazoverbindung ist in diesem Fall wasser-

¹⁾ Derselbe tritt erst beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure ein und führt gleichfalls zu dem Lactam VII.

löslich, liess sich aber gut in Form des prächtig krystallisierenden Diazo-perchlorats (IX) isolieren. Letzteres ist harmlos und lässt sich gut in grösseren Mengen verarbeiten.



Beim Eintragen des Diazo-perchlorats in warme Kalium-euprocyanidlösung entwickelt sich Cyangas, und es erfolgt ein glatter Ersatz der Diazogruppe durch Cyan. Der 1-Cyan-anthrachinon-2-thioglycolsäure-äthylester (Formel X) krystallisiert in braunen Nadeln.

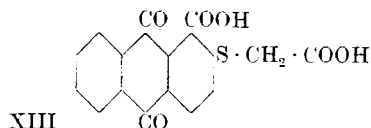
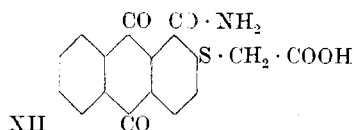


Während nun in der Benzolreihe die o-Cyan-phenyl-thioglycolsäure (allerdings die freie Säure) schon durch Erwärmen mit sehr verdünnten Alkalien den Thionaphtenring schliesst¹⁾, ergab unser Ester (X) hierbei nur unerfreuliche schwarze Substanzen, die nicht krystallisiert erhalten werden konnten. Es schien Verseifung einzutreten, doch verlief die Reaktion nicht glatt. Wir gingen daher zur sauren Verseifung über. Durch längeres Kochen mit Salzsäure und Eisessig wurde die freie 1-Cyan-anthrachinon-2-thioglycolsäure (XI) erhalten²⁾. Sie war in wässriger Natronlauge allerdings nicht merklich löslich, bildete aber ein Pyridinsalz. Da die analytischen Unterschiede bei diesen grossen Molekeln ziemlich klein sind, haben wir zur Bestätigung den ganzen bisherigen präparativen Weg mit dem Methylester (statt Äthylester) ausgeführt, und erhielten so eine zweite Reihe von Produkten, die vom vorliegenden Präparat (XI) an mit der ersten Reihe identisch wurden. Für die Darstellung können wir überhaupt den Weg über die Methylester mehr empfehlen, da die Produkte schneller rein zu erhalten sind.

Durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure liess sich die Cyangruppe in 1-Stellung bis zur Säureamidstufe (XII) verseifen. Diese Anthrachinon-1-carbonsäureamid-2-thioglycolsäure ging weiterhin beim Kochen mit verdünnter Natronlauge in die Dicarbonsäure XIII über, die bei der gewöhnlichen Thioindigosynthese der Phenylthioglycol-o-carbonsäure entspricht.

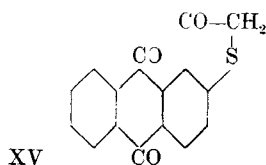
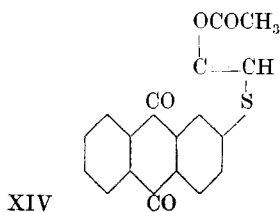
¹⁾ P. Friedländer, A. 351, 416 (1907).

²⁾ Eine isomere Ringformel (Amino-thiophen-carbonsäure) ist mit Rücksicht auf die folgenden Präparate unwahrscheinlich.



Der Ringschluss zu einem Analogon des Oxythiophens liess sich leicht durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid und Natrium-acetat bewerkstelligen, wobei das Acetyl-derivat XIV des Anthrachinon-2,1-(β -oxy)-thiophens entstand.

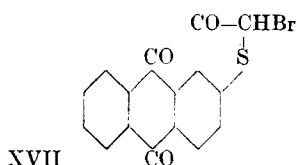
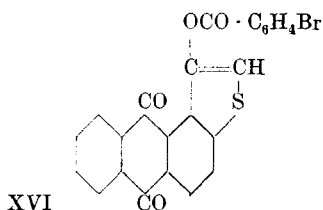
Es ist ein relativ leicht löslicher Körper, der sich gut aus Amyl-alkohol in hellbraunen Nadeln erhalten lässt, die den verhältnismässig niederen Smp. 154° zeigen. Durch Kochen mit verdünnter Natronlauge wurde es zum „Indoxyl“, dem Anthrachinon-2,1-(β -oxy)-thiophen XV verseift, das violettschwarze Krystalle bildet.



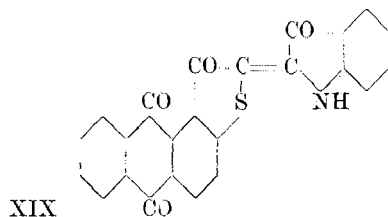
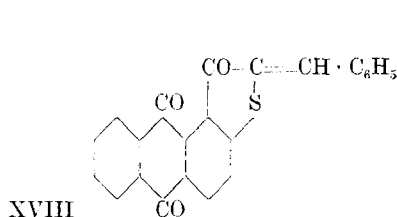
Was die Ausbeuten betrifft, so erhielten wir aus 40 g 1-Amino-anthrachinon:

- 38 g 1-Amino-2-mercapto-anthrachinon (I),
- 36,7 g 1-Amino-anthrachinon-2-thioglycolsäure-äthylester (VIII),
- 34,3 g 1-Cyan-anthrachinon-2-thioglycolsäure-äthylester (X),
- 25,7 g 1-Cyan-anthrachinon-2-thioglycolsäure (XI),
- 22,7 g Anthrachinon-1-carbonsäureamid-2-thioglycolsäure (XII),
- 20,8 g Anthrachinon-1-carbonsäure-2-thioglycolsäure (XIII),
- 19,3 g Acetyl-derivat des Anthrachinon-2,1-(β -oxy)-thiophens (XIV),
- 17,1 g Anthrachinon-2,1-(β -oxy)-thiophen (XV).

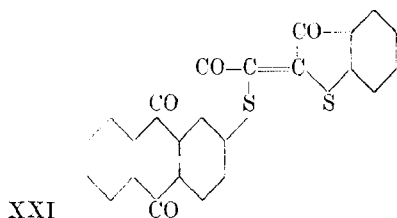
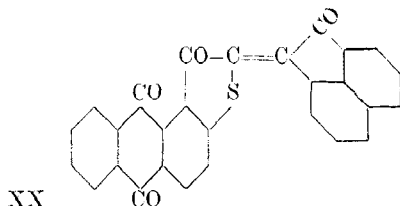
Die „Indoxylnatur“ der letztgenannten Verbindung geht aus ihren Eigenschaften hervor. Sie lässt sich leicht wieder zum Acetyl-derivat reacetylieren; auch ein p-Brom-benzoyl-derivat XVI wurde in gelben Nadeln erhalten. Die Methylengruppe ist, wie zu erwarten, leicht bromierbar. Wir haben das Monobromderivat XVII in langen violettblauen Nadeln erhalten. Es zeichnet sich durch besonders gute Krystallisationsfähigkeit aus.



Weiter lässt sich die Methylengruppe mit Carbonylgruppen kondensieren. Durch Kochen mit Benzaldehyd in Gegenwart von wenig Essigsäure-anhydrid erhält man das Benzal-derivat XVIII in goldbraunen Nadelchen. In ähnlicher Weise konnten durch Kondensation mit ringförmigen Dicarbonylverbindungen oder ihren Derivaten gemischte indigoide Farbstoffe erhalten werden. Die Kondensation mit Isatin- α -anil gelang am besten beim Kochen mit Essigsäure-anhydrid. Der Anthrachinon-2,1-thiophen-2'-indol-indigo XIX wurde in violettbraunen Kryställchen erhalten.



Analog verlief die Kondensation mit Acenaphtenchinon, die zu dem Anthrachinon-2,1-thiophen-acenaphten-indigo XX führte. Auch mit Thionaphten-chinon wurde eine Kondensation durchgeführt; sie ergab den sehr hoch schmelzenden (Zersp. ca. 360°) Anthrachinon-2,1-thiophen-thionaphten-indigo¹⁾ der Formel XXI, der in braunvioletten Kryställchen erhalten wird.



Alle Farbstoffe waren aus Nitrobenzol oder Trichlorbenzol umkrystallisierbar und wurden analysiert; sie zeigen als charakteristische Reaktion die grüne Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure, die den meisten Anthrachinon-thioindigoiden zukommt²⁾. Technisch sind unsere Produkte nicht brauchbar, da sie keine genügende Affinität zur Baumwolle haben und keine schönen Nuancen besitzen. Am besten zog das Kondensationsprodukt mit Thionaphten-chinon auf; es färbte Baumwolle braun.

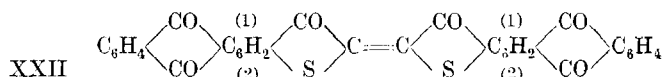
Die Oxydation unseres Anthrachinon-oxy-thiophens XV, die zum Bis-2,1-anthrachinon-thio-indigo XXII führen muss, haben wir in Pyridinlösung mit Persulfaten oder durch Eingießen in kochende alkalische Kaliumferricyanidlösung ausgeführt. Doch

¹⁾ Die Kondensationen des Thionaphten-chinons verlaufen bekanntlich in der Regel in α -Stellung, doch ist dies nur in wenigen Fällen exakt bewiesen.

²⁾ Vergleiche die Thioindigoide der 2,3-Reihe; D. R. P. 425 352 der Gesellschaft für Chemische Industrie (B. Mayer und J. Würzler), Fndl. 15, 709.

wurde das Produkt noch nicht rein erhalten, da es bisher nicht umkrystallisiert werden konnte. Als relativ bestes Produkt betrachten wir ein Präparat, das aus dem bromierten „Oxythionaphten“ XVII durch Kochen in Pyridinlösung mit etwas Piperidin oder Kaliumhydroxyd unter Abspaltung von Bromwasserstoff erhalten wurde. Die Präparate zeigten ihre Zugehörigkeit zur Anthrachinon-thioindigo-Reihe durch die grüne Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure; sie liessen sich mit alkalischem Hydrosulfit zu kirschroten Küpen reduzieren, die Baumwolle schwach grün anfärbten.

Wir haben diese Versuche nicht weiter fortgesetzt, da dieser Indigo, sowie weitere Indigoide dieser Reihe inzwischen von der *Gesellschaft für Chemische Industrie* in Basel auf anderem Wege dargestellt und in Patenten publiziert worden sind¹⁾.



Der *Gesellschaft für Chemische Industrie* und der Firma *J. R. Geigy A. G.* in Basel sagen wir für die freundliche Überlassung von Ausgangsmaterialien unsern verbindlichsten Dank.

Experimenteller Teil.

1-Amino-2-mercapto-anthrachinon (Formel I).

Das Präparat wurde nach dem D. R. P. 290 084 der Chemischen Fabrik *Griesheim-Elektron*²⁾ mit geringfügigen Abänderungen folgendermassen hergestellt:

In einem grossen Porzellanbecher werden 800 g technisches kryst. Natriumsulfid im Paraffinbad geschmolzen. Bei etwa 70° trägt man 40 g 1-Amino-anthrachinon unter gutem Umrühren ziemlich rasch ein. Unter mechanischem Rühren lässt man die Temperatur innerhalb vier Stunden auf 140° steigen und hält sie weitere fünf Stunden auf dieser Höhe. Die Oxydation des Natriumsulfids, welche in der Technik durch Aufsetzen eines absteigenden Kühlers vermieden wird, kann durch Auflegen eines durchbohrten Uhrglases genügend eingeschränkt werden; letzteres wird von Zeit zu Zeit durch Abwischen von Wasser befreit. Die Schmelze wird allmählich dickflüssig; alsdann kann das mechanische Rühren durch zeitweises Umrühren von Hand ersetzt werden.

Nach beendeter Reaktion wird die violettblaue Schmelze noch heiss schnell in eine grosse Porzellanschale ausgegossen und mit 2 l kochendem Wasser ausgelaugt. Man saugt sie durch Baumwollstoff ab, um 5 bis 10 g unverändertes Amino-anthrachinon und etwas Natriumsulfat zu entfernen, und dampft sie auf etwa die Hälfte ein. Beim Stehen über Nacht scheidet sich das Natriumsalz des 1-Amino-2-mercapto-anthrachinons in feinen Nadeln ab, die abgesaugt und auf dem Wasserbad getrocknet eine rötlich-schwarzbraune Farbe zeigen. Die Ausbeute beträgt 36—41 g.

1-Amino-2-(methyl-thio)-anthrachinon (Formel II).

3 g 1-Amino-2-mercapto-anthrachinon werden in 150 cm³ Wasser heiss gelöst. Die Lösung lässt man bis auf etwa 40° abkühlen und setzt 12 cm³ 30-proz. Natronlauge zu. Dann lässt man bei 40° unter fleissigem Umschütteln 9 cm³ Dimethylsulfat langsam zufließen. Es scheidet sich ein rotes Produkt ab. Nachdem alles Dimethylsulfat zugegeben worden ist, lässt man das Gemisch noch ¾ Stunden auf dem Wasserbad bei etwa 70° stehen, giesst es hierauf in eine Porzellanschale, verdünnt mit etwa der gleichen Menge Wasser und

¹⁾ D. R. P. 461 503 vom 16. III. 1926 mit Priorität vom 18. III. 1925 (*B. Mayer* und *J. Würzler*).

²⁾ *Frdl.* 12, 439 (1916).

lässt nochmals 15 Minuten auf dem Wasserbad stehen. Dann wird die Substanz abgesaugt, mit Wasser und Alkohol ausgewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet. So erhält man eine Rohausbeute von 2,2 g oder 76% der Theorie.

Die Substanz ist in heissem Alkohol, Eisessig, Nitrobenzol und Amylalkohol gut löslich. Am besten krystallisiert sie aus Toluol. Zur Analyse wurden 1,1 g zweimal aus 50 cm³ Toluol umkrystallisiert. Sie krystallisiert in granatroten Nadeln vom Smp. 186°.

3,685 mg Subst. gaben 8,980 mg CO₂ und 1,440 mg H₂O

3,980 mg Subst. gaben 0,1985 cm³ N₂ (21°, 726 mm)

C₁₅H₁₁O₅NS Ber. C 66,86 H 4,09 N 5,21%

Gef. „ 66,46 „ 4,37 „ 5,53%

Der Farbstoff zieht mit orangeroter Farbe auf Acetatseide auf.

Kondensation von 1-Amino-2-mercapto-anthrachinon mit Brom-acetophenon: (1-Amino-anthrachinon-2-thiomethyl)-phenyl-keton
(Formel III).

3 g 1-Amino-2-mercapto-anthrachinon werden in 30 cm³ warmem Wasser gelöst und tropfenweise mit einer Lösung von 2 g Brom-acetophenon in 10 cm³ Alkohol versetzt. Man schüttelt die Lösung während der Reaktion in einem *Erlenmeyer*-Kolben gut durch, worauf sich nach kurzer Zeit ein roter Niederschlag ausscheidet. Dieser wird abgesaugt, mit heissem Wasser gut ausgewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet, bis der anfänglich noch vorhandene Geruch nach Brom-acetophenon verschwunden ist. Die Ausbeute beträgt 3,6 g oder 90% der Theorie.

Die Substanz ist gut löslich in heissem Eisessig, Pyridin oder Nitrobenzol, doch werden diese Lösungen in der Hitze blau, da die Substanz hierbei unter Ringschluss in das folgende Präparat übergeht. Es fallen daher blaue Krystalle aus. Ebenso gibt die tiefbraune Lösung in konz. Schwefelsäure beim Fällern mit Wasser das blaue Ringschlussprodukt.

Die Substanz wurde daher zur Analyse wiederholt aus sehr viel Alkohol umkrystallisiert, da diese Lösung sich nicht verändert. 1 g Substanz löst sich mit roter Farbe in etwa 300 cm³ Alkohol. Beim Erkalten krystallisieren feine rote Nadeln. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen geht die Substanz bei ca. 130°, ohne zu schmelzen, unter Blaufärbung in das Ringschlussprodukt über.

4,28 mg Subst. gaben 11,075 mg CO₂ und 1,62 mg H₂O

0,0580 g Subst. gaben 1,95 cm³ N₂ (13°, 740 mm)

C₂₂H₁₅O₅NS Ber. C 70,76 H 4,02 N 3,76%

Gef. „ 70,57 „ 4,24 „ 3,85%

Ringförmiges Ketimid aus (1-Amino-anthrachinon-2-thiomethyl)-phenyl-keton (Formel IV).

Das (1-Amino-anthrachinon-2-thiomethyl)-phenyl-keton (voriges Präparat) erleidet Ringschluss unter Abspaltung von 1 Mol Wasser:

1. beim Erhitzen mit Essigsäure oder Nitrobenzol, 2. beim Lösen in konz. Schwefelsäure und Ausfällen mit Wasser, 3. beim trockenen Erhitzen über 130°

3 g (1-Amino-anthrachinon-2-thiomethyl-phenyl-keton (Rohprodukt) werden mit 15 cm³ Eisessig in einer Porzellanschale etwa 1½ Stunden auf dem Wasserbad stehen gelassen. Die rote Farbe der Eisessiglösung verändert sich nach blau, und das Reaktionsprodukt fällt allmählich aus. Es wird nach dem Erkalten auf der Nutsche abgesaugt, mit heissem Wasser ausgewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet. So erhält man 2,6 g blaues Rohprodukt.

Zur Analyse wurde es zweimal aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Das blauschwarze krystalline Produkt zeigt den Smp. 262° .

3,860 mg Subst. gaben 10,410 mg CO₂ und 1,395 mg H₂O

4,510 mg Subst. gaben 12,150 mg CO₂ und 1,450 mg H₂O

0,1732 g Subst. gaben 6,6 cm³ N₂ ($12,5^{\circ}$, 737 mm)

0,1654 g Subst. gaben 6,3 cm³ N₂ (12° , 737 mm)

0,1512 g Subst. gaben 0,0982 g BaSO₄

C₂₂H₁₃O₂NS Ber. C 74,35 H 3,66 N 3,95 S 9,03%

Gef. „ 73,55; 73,47 „ 4,04; 3,60 „ 4,35; 4,36 „ 8,92%

Das Produkt lässt sich gut verküpen, doch wird der Farbstoff von Hydrosulfit und Natronlauge bald aufgespalten. Acetophenon kann durch seinen charakteristischen Geruch erkannt werden.

1-Amino-anthrachinon-2-thioglycolsäure (Formel VI).

10 g 1-Amino-2-mercapto-anthrachinon (Natriumsalz) werden in 120 cm³ heissem Wasser gelöst. Bei etwa 80° setzt man eine mit ungefähr 4 g Soda neutralisierte Lösung von 12-g Monochloressigsäure in 40 cm³ Wasser unter Umschütteln zu. Die violette Lösungsfarbe verändert sich auf diesen Zusatz hin nach tiefrot. Man lässt 1½ Stunden auf dem Wasserbad stehen und filtriert heiss durch ein Faltenfilter. Durch Aussalzen mit konz. Kochsalzlösung kann das Natriumsalz in einer Ausbeute von 10,5 g, durch Ansäuern die freie Säure gewonnen werden.

Das Natriumsalz ist in heissem Wasser oder in wässrigem Alkohol gut, in reinem Alkohol schwerer löslich. Es wurde zweimal aus 50-proz. Alkohol umkrystallisiert und auf dem Wasserbad getrocknet. Es bildet zinnoberrote Nadelchen. Zur Analyse wurde es bei 130° getrocknet, wobei es etwas dunkler rot wurde.

0,1670 g Subst. gaben 0,1144 g BaSO₄

C₁₆H₁₀O₄NSNa Ber. S 9,57 Gef. S 9,41%

Lactam der 1-Amino-anthrachinon-2-thioglycolsäure (Formel VII).

I. Die freie Amino-carbonsäure (voriges Präparat) geht in ihr Lactam über 1. durch Lösen in konz. Schwefelsäure (bei Zimmertemperatur in einer Viertelstunde, in der Wärme sofort) und Ein-giessen in Wasser, 2. durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid, 3. durch

Kochen mit Eisessig. Der Ringschluss verläuft also sehr leicht und ist kenntlich an der Veränderung der Farbe von rot nach gelb bzw. orangegelb. Zur präparativen Darstellung des Lactams ist die Verwendung von Essigsäure-anhydrid geeignet.

4 g 1-Amino-anthrachinon-2-thioglycolsäure werden mit 20 cm³ Essigsäure-anhydrid aufgeköcht, wobei nur teilweise Lösung eintritt. Nach Erkalten wird die Substanz scharf abgesaugt, mit wenig Eisessig und dann mit Wasser gut ausgewaschen. Die Rohausbeute beträgt 3,5 g. Das gelbe Produkt wird auf dem Wasserbad getrocknet und aus Nitrobenzol umkrystallisiert.

II. Dieselbe Substanz wird aus dem Ester der 1-Amino-anthrachinon-2-thioglycolsäure (folgendes Präparat) erhalten, indem man 4 g Ester in 10 cm³ konz. Schwefelsäure einträgt und fünf Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Die tiefrote Lösung wird auf Eis gegossen und das ausfallende Rohprodukt (3,9 g) wie oben umkrystallisiert.

Zur Analyse wurden 5 g noch zweimal aus je 100 cm³ Nitrobenzol umkrystallisiert; sie ergaben 4,6 g glänzende orangegelbe Blättchen vom Zersetzungspunkt ca. 250⁰¹⁾.

(Präp. I) 4,24 mg Subst. gaben 10,100 mg CO₂ und 1,23 mg H₂O

(Präp. II) 3,76 mg Subst. gaben 8,910 mg CO₂ und 1,02 mg H₂O

C₁₆H₉O₃NS Ber. C 65,07 H 3,05

Gef. „ 64,81; 64,63 „ 3,24; 3,04%

Die Substanz ist in heissem Eisessig, Amylalkohol und Nitrobenzol löslich. Sie ist gegen kalte wässrige Natronlauge beständig; beim Kochen mit verdünnter Natronlauge geht sie mit roter Farbe in Lösung, indem offenbar wieder Aufspaltung zum Natriumsalz der Amino-anthrachinon-thioglycolsäure eintritt.

1-Amino-anthrachinon-2-thioglycolsäure-äthylester (Formel VIII).

30 g 1-Amino-2-mercapto-anthrachinon (Natriumsalz) werden in 200 cm³ heisses Wasser eingetragen, worin sie sich teilweise lösen. Man setzt 2 cm³ 10-proz. Natronlauge zu und lässt erkalten. Darauf gibt man innerhalb 10 Minuten unter Schütteln 15 cm³ Bromessigsäure-äthylester tropfenweise hinzu, wobei geringe Selbsterwärmung eintritt und sich allmählich der rote Amino-anthrachinon-thioglycolsäure-ester abscheidet, der nach halbstündigem Stehen abgesaugt und auf dem Wasserbad getrocknet wird. Die Ausbeute beträgt 28 g oder 75% der Theorie.

Die Substanz ist in heissem 50-proz. Alkohol ziemlich schwer löslich, krystallisiert aber gut aus. Besser löslich ist sie in heissem Amylalkohol, Nitrobenzol und Eisessig. Am schönsten krystallisiert sie aus Amylalkohol.

¹⁾ Alle Schmelzpunktsangaben sind unkorrigiert.

Für präparative Verwendung ist das Rohprodukt genügend rein. Zur Analyse wurden 3 g dreimal aus je 100 cm³ Amylalkohol umkrystallisiert und in feinen roten Nadeln vom Smp. 116,5° erhalten.

3,870 mg Subst. gaben 8,980 mg CO₂ und 1,390 mg H₂O
 0,1706 g Subst. gaben 6 cm³ N₂ (12°, 750 mm)
 0,1376 g Subst. gaben 0,0928 g BaSO₄
 C₁₈H₁₃O₄NS Ber. C 63,33 H 4,39 N 4,11 S 9,40%
 Gef. „ 63,28 „ 4,02 „ 4,10 „ 9,26%

1-Amino-anthrachinon-2-thioglycolsäure-methylester
 (analog Formel VIII, Methyl statt Äthyl).

Bei der Darstellung des Methylesters wurde die Arbeitsweise ein wenig abgeändert, indem 30 g Amino-mercaptan, 100 cm³ heisses Wasser und nur 8 cm³ Bromessigsäure-methylester verwendet wurden. Rohausbeute 26 g oder 73,4% der Theorie.

Die Substanz zeigt nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Amylalkohol den Smp. 135°. Sie ist auch in 50-proz. oder reinem Alkohol, Toluol und Amylalkohol löslich.

1-Cyan-anthrachinon-2-thioglycolsäure-äthylester (Formel X).

20 g 1-Amino-anthrachinon-2-thioglycolsäure-äthylester werden unter dauerndem Rühren mit der Turbine langsam in 300 cm³ eisgekühlte konz. Schwefelsäure eingetragen. Nach erfolgter Lösung lässt man innert 15—30 Minuten eine fertige Lösung von 6 g Natriumnitrit in 40 cm³ konz. Schwefelsäure, die nicht gekühlt zu werden braucht, zutropfen. Nach einer weiteren Stunde entfernt man die Eiskühlung und rührt bei Zimmertemperatur weiter. Nach total 1½—2 Stunden ist die Diazotierung¹⁾ beendet. Eine Probe der Lösung soll beim Eingiessen in Eiswasser keinen roten Niederschlag mehr geben. Die schwefelsaure Lösung wird in etwa ½—1 Liter Eiswasser gegossen und möglichst rasch durch ein Filter gesaugt, wodurch eine kleine Menge eines amorphen, gelbbraunen Produktes entfernt wird.

Die gelbe Diazolösung wird mit kalter, gesättigter Kaliumperchloratlösung versetzt, wobei das Diazonium-perchlorat in gelben, gut filtrierbaren Krystallen ansfällt. Man saugt scharf ab und wäscht zur Entfernung der Schwefelsäure mit Perchloratlosung aus. Hierauf wird das Salz mit wenig Wasser angeteigt und in eine Schale mit 70° warmer Kaliumcuprocyanidlösung²⁾ eingetragen, die aus 24,5 g Kupfersulfat in 200 cm³ Wasser und 27 g Kaliumcyanid in 100 cm³ Wasser bereitet war. Zur Sicherheit lässt man das Gemisch etwa zwei Stunden auf dem Wasserbad bis zur Beendigung der Reaktion stehen. Der schokoladebraune 1-Cyan-2-thioglycolsäure-äthylester wird noch heiss scharf abgesaugt, mit kochendem Wasser gut nachgespült, dann zur Entfernung von Kupfersalzen mit ver-

¹⁾ Über die Diazotierung von Amino-anthrachinonen vgl. L. Gattermann, A. **393**, 132 (1912).

²⁾ Über die Sandmeyer-Reaktion in der Anthrachinonreihe vgl. A. Schaarschmidt, A. **405**, 95 bzw. 115 (1914).

dünnter Salpetersäure und endlich mit kochendem Wasser gewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet. So erhält man 16,4—18,6 g braunes Rohprodukt, d. i. über 80% der Theorie.

Die Substanz ist in Toluol oder Amylalkohol schwer, in Eisessig und Nitrobenzol gut löslich. In konz. Schwefelsäure löst sie sich mit tiefbrauner Farbe. Zur Analyse wurde die Substanz dreimal aus Eisessig umkrystallisiert. Braune Krystallnadeln vom Smp. 222°.

4,070 mg Subst. gaben 9,69 mg CO₂ und 1,42 mg H₂O
 0,1509 g Subst. gaben 5,25 cm³ N₂ (11°, 744 mm)
 0,1898 g Subst. gaben 0,1300 g BaSO₄
 C₁₅H₁₃O₄NS Ber. C 64,93 H 3,70 N 3,99 S 9,13%
 Gef. „ 64,93 „ 3,90 „ 4,07 „ 9,41%

1-Cyan-anthrachinon-2-thioglycolsäure-methylester (Formel analog X).

Die Diazotierung des 1-Amino-anthrachinon-2-thioglycolsäure-methyl-esters sowie die Reaktion nach *Sandmeyer* verliefen analog, gaben aber eine bessere Ausbeute an 1-Cyan-anthrachinon-2-thioglycolsäure-methylester, nämlich 19 g oder 92% der Theorie. Das Produkt gab nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig gelbbraune Blättchen vom Smp. 217°. Die Substanz ist mit roter Farbe in konz. Schwefelsäure löslich.

0,2478 g Subst. gaben 0,1702 g BaSO₄
 C₁₈H₁₁O₄NS Ber. S 9,51 Gef. S 9,43%

1-Cyan-anthrachinon-2-thioglycolsäure (Formel XI).

30 g 1-Cyan-anthrachinon-2-thioglycolsäure-ester (Äthyl- oder Methylester) werden in einem Rundkolben mit 400 cm³ reiner konz. Salzsäure und 30 cm³ Eisessig während sieben Stunden am Rückflusskühler gekocht, wobei nur ein kleiner Teil in Lösung geht. Nach Erkalten wird abgesaugt und das erhaltene graugrüne Produkt getrocknet. Die Ausbeute ist fast quantitativ; man erhält 27 g Rohprodukt vom Smp. 258—260°.

Die Substanz ist in heissem Eisessig, besser in Nitrobenzol löslich. In Natronlauge löst sie sich nicht. Zur Analyse wurden 1,4 g zweimal aus 30 cm³ Nitrobenzol umkrystallisiert. Sie ergaben 0,8 g graubraunes, krystallines Produkt, das mit Alkohol ausgekocht und auf dem Wasserbad getrocknet wurde. Die Substanz beginnt sich, langsam erwärmt, bei 260° zu zersetzen; bei schnellem Erwärmen liegt der Zersetzungspunkt bei etwa 270°. Dabei zeigen Präparate, die aus Methyl- oder Äthylester dargestellt wurden, sowie ihre Mischprobe das gleiche Verhalten.

Die ersten drei Bestimmungen wurden mit einer aus dem Äthylester erhaltenen Säure ausgeführt, die letzte Schwefelbestimmung mit einem aus dem Methylester dargestellten Präparat.

4,34 mg Subst. gaben 10,095 mg CO₂ und 1,215 mg H₂O
 0,1402 g Subst. gaben 5,22 cm³ N₂ (11°, 744 mm)
 0,1604 g Subst. gaben 0,1114 g BaSO₄
 0,2232 g Subst. gaben 0,1556 g BaSO₄
 C₁₇H₉O₄NS Ber. C 63,14 H 2,79 N 4,34 S 9,93%
 „ 63,44 „ 3,13 „ 4,33 „ 9,54; 9,58%

Pyridinsalz: 5 g Substanz wurden in 150 cm³ kochendem Pyridin gelöst; das nach dem Erkalten abgesaugte Produkt wurde zweimal aus Amylalkohol-Pyridin (1 : 1) umkrystallisiert. Nach vierstündigem Trocknen auf dem Wasserbad und längerem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure gab es mit Natronlauge Pyridingeruch.

Anthrachinon-1-carbonsäureamid-2-thioglycolsäure (Formel XII).

23 g 1-Cyan-anthrachinon-2-thioglycolsäure werden in 75-proz. Schwefelsäure (184 cm³ konz. Schwefelsäure plus 112 cm³ Wasser) eingetragen und auf dem Wasserbad erwärmt. Während des Erwärmens, zum erstenmal etwa $\frac{1}{4}$ Stunde nach Beginn, werden unter Umrühren weitere Portionen konz. Schwefelsäure zugegeben, insgesamt noch 200 cm³. Es ist zweckmässig, ungelöste Anteile von Zeit zu Zeit zu verreiben; nach etwa einer Stunde ist die ganze Substanz mit tiefbrauner Farbe in Lösung gegangen. Nach insgesamt drei bis vier Stunden giesst man in Eiswasser. Es fällt ein schmutzigrünes Produkt aus. Zur besseren Filtration erwärmt man eine halbe Stunde auf dem Wasserbad, filtriert ab, wäscht gründlich mit Wasser nach und trocknet das Produkt auf dem Wasserbad, wobei es mehr gelbbraun wird.

So erhält man 14,1 g Rohsubstanz vom vorläufigen Smp. 250⁰ bis 255⁰ oder 94% der Theorie. Die Substanz ist löslich in verdünnter warmer Natronlauge; in der Kälte löst sie sich besser nach vorherigem Befeuchten mit Alkohol. Durch Zusatz von Säure wird sie wieder ausgefällt; beim Erwärmen des ausgefallenen Rohproduktes neigt dieses aber zur Verharzung. Mit überschüssiger 30-proz. Natronlauge geht es in ein voluminöses, schmutzigrünes Produkt, anscheinend ein Natriumsalz, über. Die Substanz ist schwer löslich in Nitrobenzol. In Pyridin ist sie, namentlich in der Wärme, löslich; beim Erkalten krystallisiert sie als Pyridinsalz wieder gut aus.

Nicht nur zur Analyse, sondern auch zur präparativen Verwendung ist folgende Reinigung unbedingt notwendig: 23 g werden in 250 cm³ Pyridin am Rückflusskühler gekocht, wobei sie nur teilweise in Lösung gehen. Nach dem Erkalten saugt man das Pyridinsalz (15 g) ab und wäscht es mit Alkohol.

Die Pyridinmutterlauge gibt beim Abdestillieren im Vakuum noch einige Gramm Substanz, wird aber besser nicht aufgearbeitet, sondern ein zweites und eventuell drittes Mal für die gleiche Reaktion benützt. Die angegebenen Mengenverhältnisse sind zur Erzielung einer guten Ausbeute günstig; will man das Pyridinsalz ganz rein in gelborangen Krystallen isolieren, so muss man mehr Pyridin (bis zur vollständigen Lösung) verwenden, filtrieren und auskrystallisieren lassen.

Das gelbbraune Pyridinsalz wird mit 5-proz. Salzsäure in einer Schale gut verrieben und 15 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt, wobei es in die gelbgrüne, freie Lösung übergeht. Diese wird scharf abgesaugt, mit wenig Wasser ausgewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet. In dieser Form ist sie zur präparativen Verwendung geeignet.

Zur Analyse wurden 2,5 g aus 420 cm³ Nitrobenzol umkrystallisiert. Man erhielt 1,8 g feine, olivgrüne Nadelchen vom Zersetzungspunkt 276°.

In konz. Schwefelsäure ist das Produkt mit orangeroter Farbe löslich.

4,440 mg Subst.	gaben	9,655 mg CO ₂	und	1,335 mg H ₂ O
0,2085 g Subst.	gaben	7,8 cm ³ N ₂	(10°, 739 mm)	
0,1512 g Subst.	gaben	0,0994 g BaSO ₄		
0,1300 g Subst.	gaben	0,0874 g BaSO ₄		
C ₁₇ H ₁₁ O ₅ NS	Ber.	C 59,81	H 3,23	N 4,11 S 9,40%
	Gef.	„ 59,31	„ 3,37	„ 4,36 „ 9,03; 9,23%

Anthrachinon-1-carbonsäure-2-thioglycolsäure (Formel XIII).

31,5 g Anthrachinon-1-carbonsäureamid-2-thioglycolsäure werden mit einem Liter 2-proz. Natronlauge etwa 1 1/2 Stunden gekocht, bis kein Geruch nach Ammoniak mehr zu bemerken ist. Die Substanz geht bis auf geringe Verunreinigungen vollständig in Lösung. Die tiefbraune Lösung wird erkalten gelassen oder mit Eiswasser gekühlt und mit Salzsäure beliebiger Konzentration bis zur sauren Reaktion versetzt. Hierbei fällt das neue gelbbraune Produkt in zunächst amorpher Form aus. Damit es gut abgesaugt werden kann, wird die Mischung nochmals aufgekocht und wieder abgekühlt. Das abgesaugte Produkt bildet nach dem Auswaschen und Trocknen auf dem Wasserbad ein gelboranges Pulver. So erhält man 29 g oder 92% der Theorie.

Die rohe Substanz ist in reinem oder wässrigem Alkohol schwer löslich, gut hingegen in heissem Eisessig, Pyridin und Nitrobenzol. Auch von verdünnter Natronlauge wird sie gelöst.

Zur Analyse wurden 3,3 g zweimal aus je 100 cm³ Nitrobenzol umkrystallisiert. Da die reine Substanz in Alkohol löslich ist, wurde sie zweimal mit Chloroform ausgekocht und auf dem Wasserbad getrocknet. Verwachsene, grünstichig gelbe Nadelchen vom Smp. 243—244° (langsam erhitzt). Bei schnellem Erhitzen liegt der Schmelzpunkt bei ca. 250°.

4,44 mg Subst.	gaben	9,79 mg CO ₂	und	1,265 mg H ₂ O
0,1468 g Subst.	gaben	0,1016 g BaSO ₄		
C ₁₇ H ₁₀ O ₆ S	Ber.	C 59,64	H 2,92	S 9,38%
	Gef.	„ 60,14	„ 3,19	„ 9,51%

Das Produkt ist in konz. Schwefelsäure mit ziegelroter Farbe löslich.

Acetylderivat des Anthrachinon-2,1-(β-oxy)-thiophens (Formel XIV).

Die Abspaltung von Wasser und Kohlendioxyd aus dem vorigen Präparat unter Ringschluss und gleichzeitiger Acetylierung wurde im Anschluss an ein für die 2,3-Reihe geltendes Patent¹⁾ der *Gesellschaft für Chemische Industrie* in Basel folgendermassen vorgenommen.

¹⁾ D. R. P. 425 352; Frdl. 15, 707, Beispiel 2.

42 g Anthrachinon-1-carbonsäure-2-thioglycolsäure (Rohprodukt) werden mit 9 g wasserfreiem Natriumacetat und 150 cm³ Essigsäure-anhydrid 15 Minuten lang am Steigrohr gekocht. Zuerst geht die Substanz mit rotbrauner Farbe in Lösung. Nach beendeter Entwicklung von Kohlendioxyd, das mit Barytwasser nachgewiesen wurde, ändert sich die Lösungsfarbe nach gelbbraun. Die erkaltete Lösung wird mit etwa 150 cm³ Eisessig gut vermischt und in Eiswasser gegossen, wobei ein Niederschlag ausfällt.

Das Gemisch wird eine halbe Stunde auf dem Wasserbad stehen gelassen, der Niederschlag abgesaugt, mit warmem Wasser gut ausgewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet. So erhält man 39 g grünstichig gelbe bis hellbraune¹⁾ Substanz oder 94% der Theorie.

Die Substanz ist leicht löslich in heissem Nitrobenzol oder Pyridin, aber auch in kaltem Chloroform. Etwas schwerer löslich ist sie in Amylalkohol, Toluol und Eisessig. In konz. Schwefelsäure zeigt sie eine braunrote Lösungsfarbe.

Zur Analyse wurden 5 g zweimal aus 135 bzw. 120 cm³ Amylalkohol umkrystallisiert. Die reine Substanz bildet dann hellbraune Nadeln und zeigt den Smp. 154°.

4,35 mg Subst. gaben 10,715 mg CO₂ und 1,38 mg H₂O

0,1746 g Subst. gaben 0,1290 g BaSO₄

C₁₈H₁₀O₄S Ber. C 67,07 H 3,11 S 9,96%

Gef. „ 67,18 „ 3,55 „ 10,15%

Anthrachinon-2,1-(β-oxy)-thiophen (Formel XV).

30 g Acetylderivat (voriges Präparat) werden mit 150 cm³ 5-proz. Natronlauge eine halbe Stunde am Rückflusskühler gekocht. Schon nach kurzem Kochen geht die braungelbe Substanz in das rotviolette freie „Indoxyl“ über. Die Natronlauge färbt sich, wohl infolge teilweiser Lösung des „Indoxyls“, dunkelrot. (Aus der alkalischen Lösung lässt sich mit Säure nur sehr wenig unreine Substanz fällen; die Hauptmenge bleibt ungelöst.) Nach dem Erkalten wird das gebildete Anthrachinon-2,1-(β-oxy)-thiophen abgesaugt und mit wenig Wasser und stark verdünnter Salzsäure ausgewaschen. Nach dem Trocknen auf dem Wasserbad erhält man 26,5 g violettschwarzes Rohprodukt.

Die Substanz ist in Eisessig nur sehr schwer, in heissem Pyridin oder Nitrobenzol besser löslich. Zur Analyse wurden 4,8 g mit 150 cm³ Nitrobenzol, die zur Lösung nicht ganz ausreichten, gekocht. Aus dem Filtrat erhielt man 2,8 g Substanz, die nochmals aus 120 cm³ Nitrobenzol umkrystallisiert wurden. In reiner Form bildet das Anthrachinon-2,1-(β-oxy)-thiophen violettschwarze Krystalle vom Smp. 230—240° unter Zersetzung.

¹⁾ Das Produkt wird in der helleren Form erhalten, wenn man, wie im theoretischen Teil empfohlen, die früheren Präparate in Form des Methylesters dargestellt hat.

In konz. Schwefelsäure ist es mit gelbbrauner Farbe löslich. Die Kohlenstoffwerte der schwer verbrennbaren Substanz wurden etwas zu niedrig gefunden.

4,50 mg Subst.	gaben 11,185 mg CO ₂ und 1,32 mg H ₂ O
4,315 mg Subst.	gaben 10,7 mg CO ₂ und 1,24 mg H ₂ O
0,1630 g Subst.	gaben 0,1300 g BaSO ₄
0,1588 g Subst.	gaben 0,1334 g BaSO ₄
C ₁₆ H ₈ O ₃ S Ber.	C 68,55 H 2,86 S 11,45%
Gef. „	67,79; 67,63 „ 3,28; 3,22 „ 11,54; 10,95%

Das Anthrachinon-2,1-(β -oxy)-thiophen lässt sich mit Hydro-sulfit und Natronlauge bei 60—80° orange verküpen.

Durch kurzes Kochen mit Essigsäure-anhydrid und Natrium-acetat geht es wieder in das vorher beschriebene Acetylderivat über.

p-Brombenzoyl-derivat des Anthrachinon-2,1-(β -oxy)-thiophens
(Formel XVI).

4 g Anthrachinon-2,1-(β -oxy)-thiophen wurden in 40 cm³ kochendem reinem Pyridin beinahe vollständig gelöst. Nach Erkalten auf etwa 60° gab man unter Umschütteln 4 g *p*-Brombenzoylchlorid zu. Nach kurzer Zeit ging die violette Farbe der Pyridinlösung in gelbbraun über. Danach wurde noch eine Stunde auf dem Wasserbad auf etwa 80° erwärmt und nach Kühlen in Eiswasser das gelbbraune, krystalline Gemisch von *p*-Brombenzoesäure und dem Reaktionsprodukt abgesaugt. Die Brombenzoesäure wurde mit heissem Wasser und verdünntem Ammoniak möglichst weggelöst und der ungelöste Rückstand auf dem Wasserbad getrocknet. So erhielt man 9,3 g gelbes Rohprodukt, das immer noch wesentliche Mengen Brombenzoesäure enthielt.

Durch Auskochen mit Alkohol, Umkrystallisieren aus Eisessig und Wiederholung beider Operationen wurde ein Produkt erhalten, das zur Sicherheit nochmals mit konz. Ammoniak behandelt und ein drittes Mal aus Eisessig umkrystallisiert wurde.

So wurde das *p*-Brombenzoylderivat in feinen gelben Nadeln vom Smp. 228° erhalten.

0,1464 g Subst.	gaben 0,0730 g BaSO ₄
0,1590 g Subst.	gaben 0,0658 g AgBr
C ₂₃ H ₁₁ O ₄ SBr Ber.	Br 17,26 S 6,93%
Gef. „	17,61 „ 6,85%

*Anthrachinon-2,1-(α -brom- β -oxy)-thiophen*¹⁾ (Formel XVII).

4 g Anthrachinon-2,1-(β -oxy)-thiophen werden in 160 cm³ kochendem Nitrobenzol vollständig gelöst. Die violette Lösung wird langsam auf Zimmertemperatur abgekühlt. Hierauf lässt man unter Umschütteln 20—25 Tropfen Brom zutropfen. Das Mono-

¹⁾ Vgl. analoge Reaktion beim gewöhnlichen Oxythionaphten, A. Bezdrík, P. Friedländer und P. Koeniger, B. 41, 233 (1908).

brom-derivat fällt dabei grosstenteils in Nadeln aus. Es wird scharf abgesaugt, mit wenig warmem Alkohol ausgewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet. Die Ausbeute an violettblauem Rohprodukt beträgt 4 g.

Zur Analyse wurde die Substanz zuerst aus Nitrobenzol und nachher aus Eisessig umkrystallisiert. Aus Eisessig krystallisiert das Monobrom-derivat in langen violettblauen Nadeln, die von 220° an unter Zersetzung schmelzen.

Die Substanz ist in Eisessig, Chloroform und Nitrobenzol löslich.

0,1574 g Subst. gaben 0,0814 g AgBr
 0,1476 g Subst. gaben 0,0754 g AgBr
 $C_{16}H_7O_3SBr$ Ber. Br 22,26 Gef. 22,01; 21,74%

Benzal-derivat¹⁾ des Anthrachinon-2,1-(β -oxy)-thiophens
 (Formel XVIII).

2 g Anthrachinon-2,1-(β -oxy)-thiophen, 6 cm³ Benzaldehyd und 6 Tropfen Essigsäure-anhydrid werden in einem Kölbchen vier Stunden lang im Ölbad am Steigrohr auf 130° erwärmt. Das Reaktionsprodukt scheidet sich als harte, krystalline, braunschwarze Masse ab, so dass der Gefässinhalt zum Schluss fast völlig erstarrt. Nach dem Erkalten wird die Substanz mit 70 cm³ Alkohol versetzt und auf dem Wasserbad 10 Minuten erwärmt, wobei Benzoesäure in Lösung geht. Das feinkrystalline Produkt wird abgesaugt und nochmals mit 100 cm³ Alkohol auf dem Wasserbad digeriert. Das abgesaugte Produkt wird endlich mit verdünntem Ammoniak und Wasser ausgewaschen. Auf dem Wasserbad getrocknet, bildet es ein feinkrystallines braunes Pulver. Die Ausbeute beträgt 2 g.

Die Substanz ist in warmem Eisessig, Amylalkohol und Toluol schwer, in Pyridin und Nitrobenzol gut löslich. In konz. Schwefelsäure löst sie sich mit orangeroter Farbe.

Zur Analyse wurde die Substanz dreimal aus kochendem Nitrobenzol umkrystallisiert. Sie bestand aus goldbraunen Kryställchen vom Smp. 257—261°.

0,1596 g Subst. gaben 0,0996 g BaSO₄
 4,395 mg Subst. gaben 11,960 mg CO₂ und 1,440 mg H₂O
 $C_{23}H_{12}O_3S$ Ber. C 74,99 H 3,26 S 8,71%
 Gef. „ 74,22 „ 3,67 „ 8,57%

Indigoider Küpenfarbstoff aus Anthrachinon-2,1-(β -oxy)-thiophen²⁾
und Isatin- α -anil (Anthrachinon-2,1-thiophen-2'-indol-indigo)
 (Formel XIX).

2 g Anthrachinon-2,1-(β -oxy)-thiophen werden mit 2 g Isatin- α -anil und 7 cm³ Essigsäure-anhydrid in einem Kölbchen während acht

¹⁾ Vergleiche hierzu auch die Angaben von P. Friedländer über das Benzal-derivat des gewöhnlichen Oxythionaphtens, M. 30, 347—349 (1909).

²⁾ Über die analoge Kondensation in der 2,3-Reihe vgl. Gesellschaft für Chemische Industrie, Basel, D. R. P. 425 352 (1926), Beispiel 5. Frdl. 15, 709.

Stunden im Ölbad am Steigrohr auf 130° erwärmt. Das Gemisch lässt man erkalten und saugt den schwarzen Rückstand scharf ab. Er wird zweimal mit Alkohol auf dem Wasserbad digeriert und alsdann auf dem Wasserbad getrocknet. Rohausbeute 1,5 g oder 51% der Theorie.

Die Substanz ist in heissem Eisessig schwer, in Pyridin und Nitrobenzol besser löslich. In konz. Schwefelsäure löst sie sich mit grüner¹⁾ Farbe. Das Produkt lässt sich verküpen, zieht jedoch auf Baumwolle nur sehr schwach mit schmutzig violetter Farbe auf. Die Küpe ist rot.

Zur Analyse wurden 2,1 g zweimal aus 75 cm³ bzw. 45 cm³ Nitrobenzol umkrystallisiert; man erhielt 0,9 g reines, krystallines, violettbraunes Produkt, das von 290° an unter Zersetzung schmilzt.

4,095 mg Subst. gaben 10,500 mg CO₂ und 1,14 mg H₂O
 0,1842 g Subst. gaben 5,2 cm³ N₂ (14°, 737 mm)
 0,1488 g Subst. gaben 0,0794 g BaSO₄
 C₂₄H₁₁O₄NS Ber. C 70,40 H 2,69 N 3,43 S 7,84%
 Gef. „ 69,93 „ 3,11 „ 3,20 „ 7,33%

Indigoider Küpenfarbstoff aus Anthrachinon-2,1-(β-oxy)-thiophen und Acenaphtenchinon (Anthrachinon-2,1-thiophen-acenaphten-indigo)
 (Formel XX).

2 g Anthrachinon-2,1-(β-oxy)-thiophen, 1,8 g Acenaphtenchinon, 20 cm³ Nitrobenzol und 2 cm³ Essigsäure-anhydrid werden in einem Kölbchen etwa 2½ Stunden lang im Ölbad am Steigrohr auf 130° erwärmt. Die Substanzen lösen sich in dieser Menge Nitrobenzol nur unvollständig. Die Farbe der Lösung ist orangerot. Beim Erkalten fällt ein krystallines Produkt aus, das auf der Nutsche scharf abgesaugt und zuerst mit Alkohol und dann mit Wasser auf dem Wasserbad digeriert wird. Die Rohausbeute an rotbrauner Substanz beträgt 1,4 g.

Das Produkt ist in heissem Nitrobenzol und Pyridin löslich. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit grüner Farbe. Es lässt sich mit Natriumhydrosulfit und Natronlauge verküpen, zieht jedoch nur minimal auf Baumwolle auf. Die Küpe ist dunkelrot.

Zur Analyse wurde die Substanz zweimal aus Nitrobenzol umkrystallisiert. So erhält man das Produkt als violettstichig braunes Pulver. Es schmilzt von 320° an unter Zersetzung.

4,185 mg Subst. gaben 11,490 mg CO₂ und 1,22 mg H₂O
 0,1570 g Subst. gaben 0,0822 g BaSO₄
 C₂₈H₁₂O₄S Ber. C 75,67 H 2,70 S 7,22%
 Gef. „ 74,88 „ 3,26 „ 7,18%

Indigoider Küpenfarbstoff aus Anthrachinon-2,1-(β-oxy)-thiophen und Thionaphten-chinon (Anthrachinon-2,1-thiophen-thionaphten-indigo)
 (Formel XXI).

2 g Anthrachinon-2,1-(β-oxy)-thiophen, 1,5 g Thionaphten-chinon, 2 cm³ Essigsäure-anhydrid und 20 cm³ Nitrobenzol werden

¹⁾ Die grüne Lösungsfarbe in Schwefelsäure scheint für viele Thioindigoide der Anthrachinonreihe charakteristisch zu sein, auch in der 2,3-Reihe; vgl. D. R. P. 425352 (1926), Frdl. 15, 709.

in einem Kolbchen mit Steigrohr während drei Stunden im Ölbad auf 130—140° erwärmt. Das Gemisch lässt man erkalten und saugt das ausgeschiedene Produkt ab, digeriert es zweimal mit Alkohol auf dem Wasserbad und trocknet es im Trockenschrank bei etwa 130°. Die Rohausbeute an rotbrauner Substanz betrug 1 g.

Die Substanz ist mit grüner Farbe in konz. Schwefelsäure löslich. In heissem Nitrobenzol und Pyridin löst sie sich gut, doch fällt sie beim Erkalten in amorpher Form aus. Zur Analyse wurde die Substanz aus Trichlorbenzol umkrystallisiert. Das braunviolette Produkt beginnt bei 360° sich zu zersetzen.

0,1580 Subst. gaben 0,1642 g BaSO₄
C₂₄H₁₀O₄S₂ Ber. S 15,02 Gef. 14,27°

Die Küpe ist braunrot; Baumwolle wird schwach braun gefärbt.

Versuche zur Darstellung von Bis-(anthrachinon-2,1-thiophen)-indigo
(Formel XXII).

a) Durch Oxydation des entsprechenden „Oxythiophens“¹⁾.

1. 0,5 g Anthrachinon-2,1-(β-oxy)-thiophen wurden in 15 cm³ Pyridin gelöst und 3 cm³ 5-proz. Natronlauge zugegeben, wobei nur teilweise Mischung eintrat. Bei etwa 100° fügte man tropfenweise und unter Umschütteln eine Lösung von 1,5 g Kalium- oder Ammoniumpersulfat in ca. 10 cm³ Wasser zu. Dabei trat eine intensive Sauerstoffentwicklung auf, und nach und nach fiel ein amorphes, rotbraunes Produkt aus. Das Gemisch wurde noch eine Stunde auf dem Wasserbad stehen gelassen, dann filtriert und mit Wasser und stark verdünnter Salzsäure gut ausgewaschen. Das braunrote, gut getrocknete Produkt zeigte einen Smp. über 300°.

Es war praktisch unlöslich in Pyridin, Trichlorbenzol, Nitrobenzol oder Chinolin; das Nitrobenzol färbte sich etwas an, doch konnte keine nennenswerte Menge Substanz daraus erhalten werden. Auch Phtalsäure-anhydrid oder Phenol waren nicht brauchbar. Zur Entfernung von eventuell unverändertem Anthrachinon-2,1-(β-oxy)-thiophen als Acetyl-derivat wurde das Rohprodukt nochmals mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat erhitzt. Krystallin wurde der Indigo nach dieser Methode nicht erhalten. In konz. Schwefelsäure ist das Rohprodukt mit grüner Farbe löslich. Die Küpe war kirschrot, die Küpenhaut grün. Einzelne Produkte färbten Baumwolle grün.

2. 2 g Anthrachinon-2,1-(β-oxy)-thiophen wurden in 50 cm³ Pyridin gelöst. Die heisse Lösung goss man in eine kochende Lösung von 15 g Kaliumferricyanid in 25 cm³ Wasser und 10 cm³ 30-proz. Natronlauge. Dabei kochte die Lösung ziemlich heftig auf und ein rotbraunes Produkt schied sich allmählich ab. Nachdem die Reaktion nachgelassen hatte, liess man das Gemisch unter öfterem Umschütteln noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbad stehen. Nach dem Erkalten saugte man das schwer filtrierbare amorphe Produkt langsam ab und digerierte es mit Alkohol auf dem Wasserbad. Es wurde durch ein Stofffilter oder ein gehärtetes Papierfilter abgesaugt. Auf dem Wasserbad getrocknet bildete es ein dunkelbraunrotes Pulver, das sich mit grüner Farbe in konz. Schwefelsäure löste. Auch dieses Produkt zeigte die gleiche Schwerlöslichkeit und konnte ebenfalls nicht umkrystallisiert werden.

b) Durch Abspaltung von Bromwasserstoff aus Anthrachinon-2,1-(α-brom-β-oxy)-thiophen.

¹⁾ Vgl. hierzu das D. R. P. 461 503 der Gesellschaft für Chemische Industrie.

1. 0,9 g Anthrachinon-2,1-(α -brom- β -oxy)-thiophen wurden in 50 cm³ kochendem Eisessig gelöst. Der heissen Lösung setzte man 0,5 g Silberacetat zu und kochte 1½ Stunden am Rückflusskühler. Ein schwach rotbraun gefärbtes Produkt fiel aus. Nach dem Erkalten wurde das Produkt abgesaugt, zweimal mit Ammoniak auf dem Wasserbad digeriert, wiederum abgesaugt und auf dem Wasserbad getrocknet. Die Rohausbeute betrug 1 g schwarze Substanz. Um eventuell noch vorhandenes Ausgangsprodukt zu entfernen, wurde die Substanz mit Eisessig ausgekocht. Sie bildete getrocknet ein schwarzes Pulver. Es löste sich mit olivgrüner Farbe in konz. Schwefelsäure. Die Küpe war rot und zog nur sehr schwach auf Baumwolle auf. Beim Verküpen blieb ein silberglänzender Rückstand zurück, der in Salpetersäure löslich war. Versetzte man die salpetersaure Lösung mit Salzsäure, so fiel Silberchlorid in käsigen Flocken aus.

2. Beim Kochen von Anthrachinon-2,1-(α -brom- β -oxy)-thiophen mit Piperidin erhält man ebenfalls unter Bromwasserstoffabspaltung ein Produkt, das sich mit grüner Farbe in konz. Schwefelsäure löst. Doch konnte dieses Produkt nicht in reinerer Form als die vorherigen Präparate gewonnen werden.

3. 2 g Anthrachinon-2,1-(α -brom- β -oxy)-thiophen werden in 30 cm³ kochendem Pyridin gelöst. Der kochenden Lösung gibt man 4 cm³ Piperidin zu, und kocht am Rückflusskühler eine Stunde. Nach 2—5 Minuten verfärbt sich die kirschrote Lösung zunächst schmutzigbraun, dann wird sie gelbbraun, um schliesslich in eine dunkel olivgrüne Farbe überzugehen. Zugleich fällt ein dunkles Produkt in sehr feiner Form aus. Nach dem Erkalten wird das ausgefallene Produkt abgesaugt und mit Alkohol ausgewaschen. (Säuert man die Pyridinlösung mit Salpetersäure an und filtriert und versetzt dieselbe mit Silbernitrat, so fällt reichlich Silberbromid aus.) Nach dem Trocknen im Trockenschrank auf ca. 130° bildet der Farbstoff ein braungraues, nicht krystallines Produkt. Nach Lösen in heissem Diphenylamin, Erkalten und Wegwaschen des Diphenylamins mit kochendem Alkohol erhielt man ein Produkt, das unter dem Mikroskop kleine Nadelchen erkennen liess. Bei 440° ist die Substanz noch nicht geschmolzen, doch ist oberhalb 400° eine schwache Zersetzung zu beobachten. Die Substanz ist mit grüner Farbe in konz. Schwefelsäure löslich.

Eine Probe des (nicht umkrystallisierten) Produktes enthielt 9,5% Schwefel (berechnet 11,5%); qualitativ liess sich in der Substanz nur eine Spur Halogen nachweisen.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

Derivate des Anthrachinon-2,1-thiazols und andere Produkte aus 1-Amino-2-mercapto-anthrachinon und Halogenverbindungen

(6. Mitteilung über Anthracenderivate¹⁾)

von Paul Ruggli und Walter Heitz.

(12. I. 31.)

Das Dehydro-thiitoluidin (I) und das Primulin sowie die aus ihnen dargestellten Azofarbstoffe haben eine gewisse technische Bedeutung dadurch erlangt, dass hier relativ einfach gebaute Molekeln die Eigenschaften brauchbarer Baumwollfarbstoffe zeigen²⁾. Es

¹⁾ Vgl. die vorangehende Mitteilung.

²⁾ Vgl. die Studie von P. Ruggli und S. Pestalozzi, Helv. 9, 364 (1926).

1. 0,9 g Anthrachinon-2,1-(α -brom- β -oxy)-thiophen wurden in 50 cm³ kochendem Eisessig gelöst. Der heissen Lösung setzte man 0,5 g Silberacetat zu und kochte 1½ Stunden am Rückflusskühler. Ein schwach rotbraun gefärbtes Produkt fiel aus. Nach dem Erkalten wurde das Produkt abgesaugt, zweimal mit Ammoniak auf dem Wasserbad digeriert, wiederum abgesaugt und auf dem Wasserbad getrocknet. Die Rohausbeute betrug 1 g schwarze Substanz. Um eventuell noch vorhandenes Ausgangsprodukt zu entfernen, wurde die Substanz mit Eisessig ausgekocht. Sie bildete getrocknet ein schwarzes Pulver. Es löste sich mit olivgrüner Farbe in konz. Schwefelsäure. Die Küpe war rot und zog nur sehr schwach auf Baumwolle auf. Beim Verküpen blieb ein silberglänzender Rückstand zurück, der in Salpetersäure löslich war. Versetzte man die salpetersaure Lösung mit Salzsäure, so fiel Silberchlorid in käsigen Flocken aus.

2. Beim Kochen von Anthrachinon-2,1-(α -brom- β -oxy)-thiophen mit Piperidin erhält man ebenfalls unter Bromwasserstoffabspaltung ein Produkt, das sich mit grüner Farbe in konz. Schwefelsäure löst. Doch konnte dieses Produkt nicht in reinerer Form als die vorherigen Präparate gewonnen werden.

3. 2 g Anthrachinon-2,1-(α -brom- β -oxy)-thiophen werden in 30 cm³ kochendem Pyridin gelöst. Der kochenden Lösung gibt man 4 cm³ Piperidin zu, und kocht am Rückflusskühler eine Stunde. Nach 2—5 Minuten verfärbt sich die kirschrote Lösung zunächst schmutzigbraun, dann wird sie gelbbraun, um schliesslich in eine dunkel olivgrüne Farbe überzugehen. Zugleich fällt ein dunkles Produkt in sehr feiner Form aus. Nach dem Erkalten wird das ausgefallene Produkt abgesaugt und mit Alkohol ausgewaschen. (Säuert man die Pyridinlösung mit Salpetersäure an und filtriert und versetzt dieselbe mit Silbernitrat, so fällt reichlich Silberbromid aus.) Nach dem Trocknen im Trockenschrank auf ca. 130° bildet der Farbstoff ein braungraues, nicht krystallines Produkt. Nach Lösen in heissem Diphenylamin, Erkalten und Wegwaschen des Diphenylamins mit kochendem Alkohol erhielt man ein Produkt, das unter dem Mikroskop kleine Nadelchen erkennen liess. Bei 440° ist die Substanz noch nicht geschmolzen, doch ist oberhalb 400° eine schwache Zersetzung zu beobachten. Die Substanz ist mit grüner Farbe in konz. Schwefelsäure löslich.

Eine Probe des (nicht umkrystallisierten) Produktes enthielt 9,5% Schwefel (berechnet 11,5%); qualitativ liess sich in der Substanz nur eine Spur Halogen nachweisen.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

Derivate des Anthrachinon-2,1-thiazols und andere Produkte aus 1-Amino-2-mercapto-anthrachinon und Halogenverbindungen

(6. Mitteilung über Anthracenderivate¹⁾)

von Paul Ruggli und Walter Heitz.

(12. I. 31.)

Das Dehydro-thiitoluidin (I) und das Primulin sowie die aus ihnen dargestellten Azofarbstoffe haben eine gewisse technische Bedeutung dadurch erlangt, dass hier relativ einfach gebaute Molekeln die Eigenschaften brauchbarer Baumwollfarbstoffe zeigen²⁾. Es

¹⁾ Vgl. die vorangehende Mitteilung.

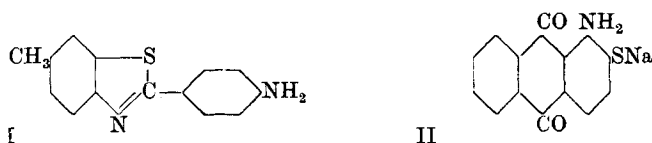
²⁾ Vgl. die Studie von P. Ruggli und S. Pestalozzi, Helv. 9, 364 (1926).

scheint ganz allgemein, dass Schwefel als Bestandteil einer Farbstoffmolekel einen günstigen Einfluss ausübt¹⁾. Wir haben daher einige Thiazolderivate der Anthrachinon-reihe dargestellt.

Über Anthrachinon-thiazole liegen zahlreiche Angaben vor; die Synthesen lassen sich im wesentlichen in vier Kategorien ordnen:

1. Überführung von Amino-anthrachinonen in ihre Benzal- oder Benzyl-Verbindungen bzw. Reaktion mit Benzyl-, Benzal- oder Benzotrichlorid und nachherige Schwefelung. Auch können Aroyl-amino-anthrachinone in Form ihrer Imidchloride geschwefelt werden.
2. Aus o-rhodanierten Aminen durch Umlagerung oder Einwirkung von Schwefelkohlenstoff, eventuell auch aus den Umsetzungsprodukten von Aminen mit Chlorschwefel.
3. Umsetzung von o-Chlor-amino-anthrachinonen mit thioisuren Salzen oder Reaktion ihrer Acetylierungsprodukte mit Schwefel.
4. Behandlung von o-Amino-mercaptanen der Anthrachinonreihe mit Aldehyden, Ketonen und Carbonsäuren bzw. ihren Chloriden, Estern oder Amidn.

Wir hielten uns an die letzte dieser Methoden und verwendeten als Ausgangsmaterial das schon in der vorangehenden Mitteilung benutzte 1-Amino-2-mercapto-anthrachinon (II).

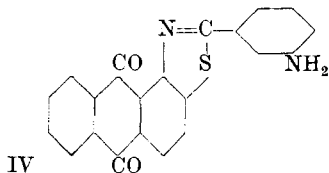
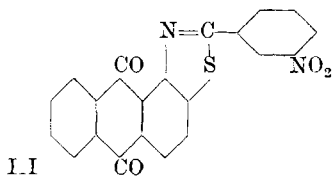


Durch Einwirkung von m-Nitro-benzoylchlorid in Nitrobenzol bei 170° erhielten wir unter Abspaltung von Natriumchlorid und Wasser unter Ringschluss das m-Nitro-phenyl-Derivat (III) des Anthrachinon-thiazols in grünlichen Kryställchen. (Durch nachfolgende Nitrierung in konz. schwefelsaurer Lösung wurde ein Dinitroprodukt dargestellt, dessen zweite Nitrogruppe jedenfalls im Anthrachinonkern steht, doch wurde die Substanz vorläufig nicht weiter untersucht.)

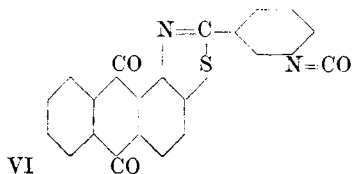
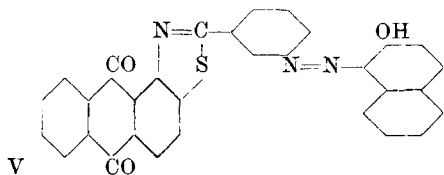
Die Nitrophenylverbindung (III) ging bei der Reduktion mit Natriumsulfid oder alkalischem Hydrosulfit in das rote m-Amino-phenyl-anthrachinon-2,1-thiazol der Formel IV über, in welchem nun das gesuchte Analogon²⁾ des Dehydro-thiotoluidins vorliegt.

¹⁾ Vgl. u. a. den Vortrag von A. v. Weinberg, B. 63, [A] 117 (1930). Diese Publikation bestätigt auch unsere Vermutung, dass die Kombination von Anthrachinon und Thiazol in geeigneten Fällen interessante Produkte ergibt; vgl. namentlich loc. cit. S. 119.

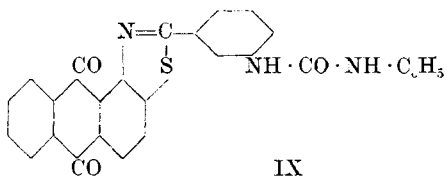
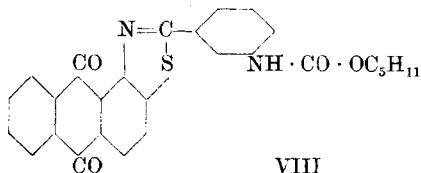
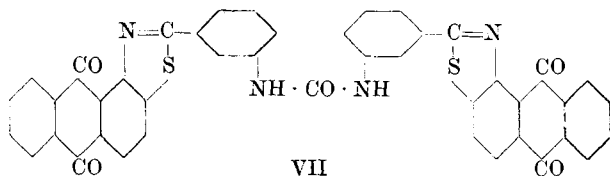
²⁾ Hier steht allerdings die Aminogruppe in m-Stellung zum μ -Kohlenstoffatom, während sie im Dehydro-thiotoluidin in p-Stellung steht; eine strenge Analogie würde die Verwendung von p-Nitrobenzoylchlorid erfordern. Die Stellung der Aminogruppe kann in der Tat die Eigenschaften sehr wesentlich beeinflussen; vgl. hierüber eine Arbeit von H. Hauser, Helv. 11, 198 (1928), in der auch die frühere Literatur hierüber zitiert ist.



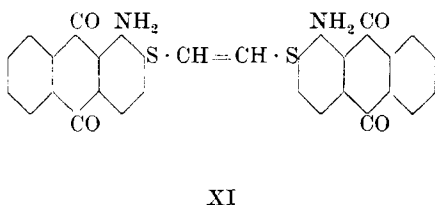
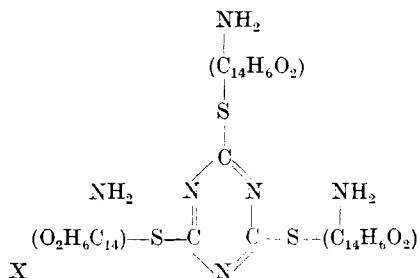
Dieses Amin wurde diazotiert und mit β -Naphtol, *Schäffer-Säure* (2-Naphtol-6-sulfosäure) und ε -Säure (1-Naphtol-3,8-disulfosäure) gekuppelt. Es entstanden rote Azofarbstoffe des Typus V (mit β -Naphtol formuliert).



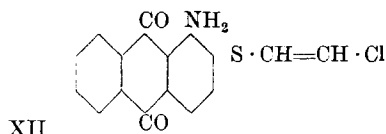
Das Amino-phenyl-derivat (IV) lässt sich leicht in ein hellgelbes Acetylderivat überführen. Mit Phosgen in heissem Toluol entsteht ein Isocyan säure-ester VI, der durch verschiedene Reaktionen näher charakterisiert wurde. Beim Erwärmen mit dem entsprechenden Amin (IV) bildet er den symmetrischen Harnstoff VII, mit Amylalkohol das Amyl-urethan VIII und mit Anilin einen unsymmetrischen Harnstoff IX.



Anschliessend an die Umsetzung des 1-Amino-2-mercapto-anthrachinons mit Carbonsäure-chloriden haben wir auch eine Umsetzung mit Cyanurchlorid als Typus eines mehrwertigen carbonylfreien Säurechlorids ausgeführt. In diesem Falle reagierte nur die Mercaptangruppe, und es entstand das rote Cyanur-derivat der Formel X.



Auch mit Dichloräthylen lässt sich das Amino-mercaptan (II) in Gegenwart von Alkali leicht umsetzen. Verwendet man hierbei wenig Dichloräthylen, so erhält man unter beiderseitiger Kondensation das chlorfreie Äthylenderivat XI in roten Nadeln. Die Amino-gruppen lassen sich in dieser Substanz nicht mehr diazotieren. Verwendet man einen grossen Überschuss an Dichloräthylen, so entsteht daneben unter einseitiger Kondensation der β -Chlor-vinyl-äther XII des Amino-mercapto-anthrachinons. Die letztgenannten drei Produkte lassen sich verküpen, sind aber als Baumwollfarbstoffe nicht brauchbar.



Der Gesellschaft für Chemische Industrie und der Firma J. R. Geigy A. G. in Basel sagen wir für die freundliche Überlassung von Ausgangsmaterial unsern besten Dank.

Experimenteller Teil.

(*m*-Nitro-phenyl)-anthrachinon-2,1-thiazol (Formel III).

In einem Dreihalskolben werden in 300 g Nitrobenzol bei Zimmertemperatur 20 g 1-Amino-2-mercapto-anthrachinon eingetragen. Das Gemisch wird unter mechanischem Rühren auf 170—175° Ölbadtemperatur erwärmt. Bei dieser Temperatur lässt man 50 g *m*-Nitrobenzoylchlorid zutropfen. Man beobachtet eine Chlorwasserstoffentwicklung und öfters auch die hellgrünen Krystalle des Reaktionsproduktes, die sich am Rande des Kolbens abscheiden. Nachdem alles *m*-Nitrobenzoylchlorid zugegeben worden ist, rührt man bei der genannten Temperatur noch eine Stunde weiter. Nach dem Erkalten saugt man das auskrystallisierte gelbgrüne Kondensationsprodukt scharf ab, wäscht es mit kochendem Wasser gut aus und kocht es mit Alkohol aus. Nach dem Trocknen auf dem Wasserbad erhält man 18,5 g hellgrüne Substanz oder 67,3% der Theorie.

Die Substanz ist in Anilin, Nitrobenzol oder Pyridin löslich. Zur Analyse wurde das Produkt zweimal aus Nitrobenzol umkrystalli-

siert. Nach dem Auskochen mit Alkohol und Trocknen auf dem Wasserbad besteht die Substanz aus kleinen grünlichen Krystallnadeln vom Smp. 318—320°

3,940 mg Subst. gaben 9,455 mg CO₂ und 0,975 mg H₂O
 0,3886 g Subst. gaben 24,4 cm³ N₂ (15°, 739,5 mm)
 $C_{21}H_{10}O_4N_2S$ Ber. C 65,26 H 2,59 N 7,25%
 Gef. „ 65,45 „ 2,77 „ 7,11%

Dinitro-anthrachinon-2,1-thiazol.

3 g des vorher beschriebenen Produktes werden fein gepulvert in 20 cm³ angewärmte konz. Schwefelsäure eingetragen. Nachdem die dunkelbraune Lösung auf Zimmertemperatur erkaltet ist, gibt man in 3—5 Minuten eine Nitriersäure aus 10 cm³ reiner rauchender Salpetersäure (d = 1,52) und 5 cm³ reiner konz. Schwefelsäure zu, wobei die Farbe rot wird. Ist alle Nitriersäure zugegeben, so wird die Lösung eine Stunde auf dem Wasserbad bei 60—70° stehen gelassen, nach Erkalten auf Eis gegossen und der orangefelbe Niederschlag abfiltriert. Er wird mit heissem Wasser neutral gewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet. Das Produkt ist ein helloranger Körper. Nach dem UmkrySTALLISIEREN aus Nitrobenzol bildet er grünstichig gelbe Nadeln vom Zersetzungspunkt 350—355°.

0,1874 g Subst. gaben 15,9 cm³ N₂ (10°, 746 mm)
 0,1890 g Subst. gaben 16,2 cm³ N₂ (14°, 740,5 mm)
 $C_{21}H_9O_6N_3S$ Ber. N 9,75 Gef. N 9,93; 9,72%

(m-Amino-phenyl)-anthrachinon-2,1-thiazol (Formel IV).

a) Reduktion der Nitroverbindung mit Natriumsulfid. 2 g (m-Nitro-phenyl)-anthrachinon-2,1-thiazol werden mit 30 g Natriumsulfid in der Reibschale gut verrieben und hierauf mit 200 cm³ heissem Wasser in einen Rundkolben gespült. Man setzt noch 10 cm³ 30-proz. Natronlauge zu und kocht 9 Stunden am Rückflusskühler. Das Wasser färbt sich nach kurzer Zeit rot; die Farbe wird mit der Zeit bedeutend intensiver. Nach dem Erkalten saugt man den Niederschlag ab, wäscht mit heissem Wasser aus und trocknet das rote Produkt auf dem Wasserbad. Die Rohausbeute beträgt 2 g. Das Produkt wird mit 200 cm³ Toluol ausgekocht. Aus der Lösung krySTALLISIEREN 1,3 g feine rote Nadeln vom Smp. 241°. Der Rückstand kann weiteren Reduktionsversuchen beigegeben werden.

b) Reduktion mit Hydrosulfit und Natronlauge. 3 g (m-Nitro-phenyl)-anthrachinon-2,1-thiazol werden in einer Reibschale mit wenig Alkohol gut verrieben. Das Gemisch wird hierauf mit etwa 300 cm³ Wasser in einen Erlenmeyerkolben gespült und noch 10 cm³ 30-proz. Natronlauge zugegeben. 20 g Hydrosulfit werden nun in Portionen von 2 g langsam eingetragen. Nachdem innerhalb 10 Minuten 8 g Hydrosulfit zugegeben worden sind, beginnt die Reduktion der Suspension unter Rotfärbung, die auf dem Wasserbad bei etwa 70° fortgesetzt wird. Wenn sich in der klaren Lösung ein roter Niederschlag auszuscheiden beginnt, was gewöhnlich nach

Zugabe von 12 g Hydrosulfit der Fall ist, gibt man noch weitere 10 cm³ 30-proz. Natronlauge zu. Innerhalb $\frac{3}{4}$ Stunden ist alles Hydrosulfit gelöst. Die Küpe wird noch $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbad bei etwa 70° stehen gelassen, während sich das Reduktionsprodukt in feinen Krystallen abzuscheiden beginnt. Die ganze Lösung wird dann in eine Porzellanschale gegossen und über Nacht stehen gelassen. Das auskrystallisierte Produkt wird abgesaugt, mit wenig Wasser ausgewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet. Die Rohausbeute beträgt 2,9 g, doch scheint das Präparat noch Nebenprodukte zu enthalten.

Zur Analyse wurde die Substanz dreimal aus Toluol umkrystallisiert. Sie bildet nach dem Trocknen auf dem Wasserbad rotbraune Krystallnadeln vom Smp. 241°.

4,225 mg Subst. gaben 10,955 mg CO₂ und 1,410 mg H₂O
 0,1272 g Subst. gaben 8,85 cm³ N₂ (15°, 728 mm)
 0,1856 g Subst. gaben 0,1234 g BaSO₄
 C₂₁H₁₂O₂N₂S Ber. C 70,75 H 3,37 N 7,85 S 9,01%
 Gef. „ 70,71 „ 3,73 „ 7,76 „ 9,13%

Gelegentlich haben wir die Substanz auch mit einer Molekel Krystall-Toluol erhalten, das bei 100° abgegeben wurde.

Gewichtsverlust Ber. 20,53 Gef. 20,32%

Diazotierung und Kupplung von (m-Amino-phenyl)-anthrachinon-2,1-thiazol (Typus Formel V).

1 g reines (m-Amino-phenyl)-anthrachinon-2,1-thiazol wird in etwa 12 cm³ konz. Schwefelsäure gelöst. Bei Zimmertemperatur lässt man 3 cm³ Nitrosyl-schwefelsäure (aus 1 g fein gepulvertem Natriumnitrit und 15 cm³ konz. Schwefelsäure bereitet) zutropfen. Man lässt die Diazolösung eine Viertelstunde unter Umrühren stehen, giesst sie auf Eis, filtriert die olivgrünen Flocken durch ein Faltenfilter ab und wäscht mit Wasser nach.

a) Kupplung mit β -Naphthol (Formel V). 0,5 g β -Naphthol werden in 20 cm³ Wasser unter Zusatz von etwa 3 cm³ 30-proz. Natronlauge und 3 cm³ 10-proz. Sodalösung gelöst¹⁾. In diese Lösung wird unter gutem Umrühren die frisch hergestellte, noch nasse Paste des Diazosalzes eingetragen. Es fällt ein roter Farbstoff aus. Nach etwa halbstündigem Stehen erwärmt man noch 15 Minuten auf dem Wasserbad auf 60—70°, wobei die rote Nuance etwas dunkler wird. Der Farbstoff wird durch ein Stofffilter abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet. Die Rohausbeute beträgt 0,75 g.

¹⁾ Die erforderliche Alkalimenge hängt unter anderm davon ab, wie gut die Diazopaste ausgewaschen ist.

Der Farbstoff wurde aus Nitrobenzol umkrystallisiert. In konz. Schwefelsäure löst er sich mit weinroter Farbe.

0,2426 g Subst. gaben 16,10 cm³ N₂ (9°, 733 mm)

C₃₁H₁₆O₃N₃SNa Ber. N 7,88 Gef. 7,68%

b) Die Kupplung mit *Schäffer*-Salz gab ebenfalls einen roten Farbstoff.

c) Die Kupplung mit ε -Salz (1-Naphtol-3,8-disulfosaures Natrium) gibt einen Farbstoff, der intensiver rot ist als die anderen. 1 g ε -Salz werden in 20 cm³ Wasser und 1 cm³ 30-proz. Natronlauge gelöst. Die aus 1 g reinem Amino-produkt hergestellte Diazosalzpaste wird unter Umrühren in die Lösung eingetragen. Damit die Kupplungslösung schwach alkalisch bleibt, muss man noch 4 cm³ 30-proz. Natronlauge und 6 cm³ 10-proz. Sodalösung zugeben. Der rote Farbstoff ist in heissem Wasser oder Alkohol sehr schwer löslich.

(m-Acetamino-phenyl)-anthrachinon-2,1-thiazol.

In einem Rundkölbchen werden 2,45 g reines aus Toluol umkrystallisiertes (m-Amino-phenyl)-anthrachinon-2,1-thiazol mit 20 cm³ Essigsäure-anhydrid am Steigrohr etwa 10 Minuten gekocht. Das Amin geht zuerst in Lösung, fällt jedoch nach kurzem Kochen als Acetylderivat wieder aus. Nach dem Erkalten saugt man das ausgefallene Produkt scharf ab.

Die Substanz ist in Nitrobenzol oder Pyridin löslich. Zur Analyse wurde sie dreimal aus Nitrobenzol umkrystallisiert, mit Alkohol ausgekocht und auf dem Wasserbad getrocknet. So erhält man die Substanz als hellgelbe Krystallnadeln vom Smp. 286°.

Zur Acetylierung kann man auch weniger reines Ausgangsprodukt verwenden. Das so erhaltene Acetylderivat zeigt nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Nitrobenzol ebenfalls den Smp. 286°.

0,0973 g Subst. gaben 0,2472 g CO₂ und 0,0315 g H₂O

0,1474 g Subst. gaben 8,85 cm³ N₂ (12°, 741,5 mm)

0,1659 g Subst. gaben 0,0967 g BaSO₄

C₂₃H₁₄O₃N₂S Ber. C 69,32 H 3,52 N 7,03 S 8,05%

Gef. „ 69,29 „ 3,62 „ 6,92 „ 8,00%

Isocyanat aus (m-Amino-phenyl)-anthrachinon-2,1-thiazol (Formel VI).

4 g reines (m-Amino-phenyl)-anthrachinon-2,1-thiazol werden in 450 cm³ kochendes, wasserfreies Toluol eingetragen, wobei nur wenig Substanz ungelöst bleibt. In einem Paraffinbad wird die Lösung auf 90—95° gehalten und bei dieser Temperatur etwa 10 Minuten lang Phosgen durchgeleitet. Es scheidet sich sofort ein gelbes Produkt aus. Zur Vervollständigung der Reaktion leitet man noch während weiteren 10 Minuten Phosgen ein und entfernt zugleich das Paraffinbad, sodass das Gemisch langsam erkaltet. Bevor das ausgefallene

Produkt abgesaugt wird, saugt man zur Entfernung von überschüssigem Phosgen noch 10 Minuten Luft durch das Toluol. Alsdann wird die gelbe Substanz scharf abgesaugt, mit reinem Benzin ausgewaschen und im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure und Paraffin 2 Tage getrocknet. Das Rohprodukt zeigt den Smp. 350—360°. Zur Charakterisierung wurde es in den Harnstoff, das Anilid und den Amylester übergeführt.

Harnstoff aus (m-Amino-phenyl)-anthrachinon-2,1-thiazol
(Formel VII).

1 g Isocyanat (voriges Produkt) wird mit einer kochenden Lösung von 1 g (m-Amino-phenyl)-anthrachinon-2,1-thiazol in 30 cm³ Nitrobenzol übergossen. Der Harnstoff bildet sich sofort als gelbe Krystallmasse, doch wird das Gemisch zweckmässig noch etwa 2 Stunden im Ölbad auf 150—160° erwärmt. Nach dem Erkalten wird die Masse mit Alkohol verdünnt und scharf abgesaugt. Da der Harnstoff in den gebräuchlichen Lösungsmitteln praktisch unlöslich ist, wurde er zur Analyse zuerst zweimal mit 150 cm³ Amylalkohol und dann zweimal mit 50 cm³ Alkohol gut ausgekocht. Das so gereinigte Produkt wurde bei 150° getrocknet. Das gelbe Produkt ist bei 300° noch nicht geschmolzen. In konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz mit gelber Farbe. Die Küpe ist rot, die Küpenhaut gelbbraun. Baumwolle wird nur schwach gelb angefärbt.

4,115 mg Subst. gaben 0,2724 cm³ N₂ (17°, 706 mm)
C₁₃H₂₂O₅N₄S₂ Ber. N 7,59 Gef. 7,24%

Amyl-urethan aus (m-Amino-phenyl)-anthrachinon-2,1-thiazol
(Formel VIII).

0,5 g des oben beschriebenen Isocyanats werden mit etwa 8 cm³ Amylalkohol 2 Minuten gekocht. Der Ester scheidet sich als dicker, krystalliner Brei ab. Nach dem Erkalten wird der Krystallbrei mit Alkohol versetzt, scharf abgesaugt und auf dem Wasserbad getrocknet. Das Produkt wird am besten aus 150—200 cm³ Amylalkohol umkrystallisiert. Das aus dem Filtrat auskrystallisierte Produkt wurde nochmals aus 100 cm³ Amylalkohol umkrystallisiert. In reiner Form bildet der Ester gelbe Krystalle vom Smp. 221°. Er löst sich mit zitronengelber Farbe in konz. Schwefelsäure. Die Küpe ist rot, die Küpenhaut gelbbraun. Baumwolle wird jedoch nur schwach gelbbraun angefärbt.

4,450 mg Subst. gaben 11,250 mg CO₂ und 1,760 mg H₂O
0,1894 g Subst. gaben 10,2 cm³ N₂ (14°, 740 mm)
0,1934 g Subst. gaben 0,0976 g BaSO₄
C₂₇H₂₂O₄N₂S Ber. C 68,92 H 4,68 N 5,96 S 6,82%
Gef. „ 68,95 „ 4,43 „ 6,13 „ 6,93%

Umsetzungsprodukt des Isocyanats mit Anilin (Formel IX).

0,5 g des oben beschriebenen Isocyanats wurden mit etwa 5 cm³ frisch destilliertem wasserfreiem Anilin kurz verkocht. Die Substanz geht in dieser Menge Anilin vollständig in Lösung. Beim Abkühlen scheidet sich der phenylierte Harnstoff aus. Der dickflüssige, dunkelbraune Brei wird mit Alkohol aufgenommen und scharf abgesaugt. Das gelbbraune Produkt wird mit Alkohol zweimal ausgekocht und auf dem Wasserbad getrocknet. Das Anilid liess sich bisher nicht umkrystallisieren; es wurde daher mit Alkohol ausgekocht und bei 130° getrocknet. Das grünstichiggelbe Produkt ist bei 300° noch nicht geschmolzen.

3,975 mg Subst. gaben 0,3141 cm³ N₂ (17°, 707 mm)

C₂₇H₁₇O₃N₃S Ber. N 9,07 Gef. 8,65%

Cyanur-derivat des 1-Amino-2-mercapto-anthrachinons (Formel X).

2 g 1-Amino-2-mercapto-anthrachinon werden mit 10 cm³ 120° warmem Nitrobenzol übergossen. Zu dieser Suspension wird bei dieser Temperatur eine Lösung von 0,3 g Cyanurchlorid in 4 cm³ Nitrobenzol zugegeben und umgeschüttelt. Nach etwa 5 Minuten scheidet sich ein rotes fein krystallisiertes Produkt ab. Wenn das Gemisch erkaltet ist, filtriert man ab und entfernt eine kleine Menge unverändertes 1-Amino-2-mercapto-anthrachinon durch Auswaschen mit warmem Alkohol und Wasser. Zur Entfernung von eventuell gebildetem freiem Aminomercaptan wäscht man das Produkt noch mit etwa 1-proz. Natronlauge aus, dann wird es nochmals mit Alkohol gut ausgekocht und auf dem Wasserbad getrocknet. So erhält man 0,8 g rotes krystallines Produkt. Beim Erhitzen sintert es bei etwa 210° und zersetzt sich allmählich.

Die Substanz liess sich nicht umkrystallisieren, da sie in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist und durch kochendes Nitrobenzol zersetzt wird.

4,400 mg Subst. gaben 10,260 mg CO₂ und 1,040 mg H₂O

0,2086 g Subst. gaben 18 cm³ N₂ (14°, 728,5 mm)

0,1590 g Subst. gaben 14,05 cm³ N₂ (13°, 727 mm)

0,1144 g Subst. gaben 0,0960 g BaSO₄

C₄₅H₂₄O₆N₆S₃ Ber. C 64,27 H 2,86 N 9,99 S 11,43%

Gef. „ 63,60 „ 2,65 „ 9,68; 9,94 „ 11,52%

Kondensation von 1-Amino-2-mercapto-anthrachinon mit Dichloräthylen¹⁾; Di-(1-amino-2-mercapto-anthrachinonyl)-äthylen (Formel XI).

20 g 1-Amino-2-mercapto-anthrachinon werden in einem Dreihalskolben auf dem Wasserbad in 50 cm³ warmem Wasser und 50 cm³ Alkohol teilweise gelöst. Der unvollständigen Lösung gibt man

¹⁾ Über ähnliche Reaktionen vgl. L. Gattermann, A. 393, 147 (1912); Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, D. R. P. 249225, Fdrl. 10, 740 (1912).

6 g festes Natriumhydroxyd zu und kocht auf dem Wasserbad am Rückflusskühler unter Rühren auf. Zu dem kochenden Gemisch lässt man 3 cm³ und nach einer halben Stunde weitere 4 cm³ Dichloräthylen C₂H₂Cl₂ zutropfen, was ungefähr der doppelten Menge entspricht, die man für doppelseitige Kondensation benötigen würde. Mittlererweile scheidet sich das rote Reaktionsprodukt ab. Zur Vervollständigung der Reaktion lässt man das Gemisch unter fortwährendem Rühren noch zwei Stunden auf dem kochenden Wasserbad stehen. Das ausgefallene Produkt wird scharf abgesaugt, mit heissem Wasser und warmem Alkohol ausgewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet. Die Rohausbeute beträgt 16 g.

Die Substanz ist schwer löslich in Eisessig, Essigsäure-anhydrid, Amylalkohol, Xylol und Toluol. In heissem Nitrobenzol ist sie einigermaßen löslich. In konz. Schwefelsäure löst sie sich mit braunroter Farbe.

Zur Analyse wurde die Substanz dreimal aus viel Nitrobenzol umkrystallisiert. (Löslichkeit: 1 g in ca. 80 cm³ heissem Nitrobenzol.) So erhält man feine rote Krystallnadeln, die sich von etwa 270° an unter Grünfärbung zersetzen. Sie sind chlorfrei.

4,265 mg Subst.	gaben	10,405 mg CO ₂	und	1,285 mg H ₂ O
0,1220 g Subst.	gaben	5,75 cm ³ N ₂	(13°, 740 mm)	
0,1516 g Subst.	gaben	0,1272 g BaSO ₄		
0,2090 g Subst.	gaben	0,1818 g BaSO ₄		
0,1544 g Subst.	gaben	0,1376 g BaSO ₄		
C ₃₀ H ₁₈ O ₄ N ₂ S ₂	Ber.	C 67,39	H 3,37	N 5,25 S 12,01%
	Gef.	„ 66,54	„ 3,37	„ 5,40 „ 11,52; 11,95; 12,24%

Die Substanz lässt sich nur schwer verküpen und zieht auf Baumwolle nicht auf. Auch Acetatseide wird nur schwach angefärbt.

β-Chlorvinyl-äther des 1-Amino-2-mercapto-anthrachinons
(Formel XII).

50 cm³ Dichloräthylen, 25 cm³ Wasser, 25 cm³ Alkohol und 1,5 g Natriumhydroxyd werden in einem Dreihalskolben auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. In das kochende Gemisch trägt man unter mechanischem Rühren 5 g 1-Amino-2-mercapto-anthrachinon innert einer halben Stunde ein. Das Mercaptan löst sich beinahe vollständig auf. Nachdem das Gemisch 7 Stunden im Sieden gehalten wurde, lässt man erkalten und saugt das ausgeschiedene rote Produkt scharf ab. Es wird mit wenig kochendem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wird zusammen mit dem Waschwasser und 10 cm³ frischem Dichloräthylen nochmals 6 Stunden unter Rühren gekocht, wobei eine weitere Menge Reaktionsprodukt ausfällt. Es wird abgesaugt, mit heissem Wasser ausgewaschen und zusammen mit dem vorher ausgeschiedenen Produkt auf dem Wasserbad getrocknet. Die Rohausbeute beträgt 3,5 g dunkelrote Substanz. Sie wird zweimal

mit etwa 60 cm³ Amylalkohol ausgekocht. Aus dem Amylalkohol krystallisieren 1,8 g rotes Produkt aus. Der in Amylalkohol unlösliche Rückstand ist löslich in Nitrobenzol. Eine Probe wurde aus Nitrobenzol umkrystallisiert und zeigte den Smp. 270° unter Zersetzung. Es ist das im vorherigen Versuch beschriebene Di-(1-amino-2-mercapto-anthrachinonyl)-äthylen.

Das aus Amylalkohol gewonnene Produkt wurde zur Analyse zweimal aus Eisessig umgelöst. Es krystallisierte in dunkelroten feinen Nadeln vom Smp. 180°. Die Substanz enthält Chlor und ist der Chlorvinyl-äther des Amino-mercapto-anthrachinons.

0,1500 g Subst. gaben 0,0628 g AgCl

0,1744 g Subst. gaben 0,0750 g AgCl

C₁₆H₁₀O₂SNCl Ber. Cl 11,24 Gef. 10,36; 10,64%

Der etwas zu niedrige Chlorgehalt beruht vielleicht auf einer geringen Abspaltung von Chlorwasserstoff; ähnliche Fälle wurden früher schon beobachtet. Eine solche Abspaltung wurde auch präparativ durch Kochen mit alkoholischem Kali durchgeführt, doch konnte das Produkt bis jetzt nicht umkrystallisiert werden.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

Zur Kenntnis der Phenol- und Kresolformaldehydharze

von Hans Stäger.

(15. I. 31.)

Die künstlichen Harze, zu denen auch die Phenol- und Kresol-Formaldehyd-Kondensationsprodukte gehören, wurden früher als Ersatzprodukte für die natürlichen Harze betrachtet. Neben den eigentlichen Harzeigenschaften besitzen diese Kunstharze aber noch, im Gegensatz zu den natürlichen Harzen, Vorteile, die ihnen eine grosse Bedeutung in der Industrie verschaffen, sodass sich heute eine beachtliche Anzahl von Fabriken mit der Erzeugung und der Verarbeitung derselben beschäftigt und von Ersatzprodukten nicht mehr die Rede sein kann. Die Elektroindustrie verwendet die erwähnten künstlichen Harze schon seit Jahren als Isolierstoffe, zum Teil als solche, zum Teil auch als Bindemittel in Verbindung mit organischen und anorganischen Faserstoffen.

Obwohl den aus Phenol bzw. Kresol und Formaldehyd hergestellten Resiten im letztgenannten Anwendungsgebiet eine sehr grosse Zukunft bevorsteht, sind die Zusammenhänge zwischen elektrischen und chemischen Eigenschaften noch sehr wenig systematisch untersucht worden.

mit etwa 60 cm³ Amylalkohol ausgekocht. Aus dem Amylalkohol krystallisieren 1,8 g rotes Produkt aus. Der in Amylalkohol unlösliche Rückstand ist löslich in Nitrobenzol. Eine Probe wurde aus Nitrobenzol umkrystallisiert und zeigte den Smp. 270° unter Zersetzung. Es ist das im vorherigen Versuch beschriebene Di-(1-amino-2-mercapto-anthrachinonyl)-äthylen.

Das aus Amylalkohol gewonnene Produkt wurde zur Analyse zweimal aus Eisessig umgelöst. Es krystallisierte in dunkelroten feinen Nadeln vom Smp. 180°. Die Substanz enthält Chlor und ist der Chlorvinyl-äther des Amino-mercapto-anthrachinons.

0,1500 g Subst. gaben 0,0628 g AgCl

0,1744 g Subst. gaben 0,0750 g AgCl

C₁₆H₁₀O₂SNCl Ber. Cl 11,24 Gef. 10,36; 10,64%

Der etwas zu niedrige Chlorgehalt beruht vielleicht auf einer geringen Abspaltung von Chlorwasserstoff; ähnliche Fälle wurden früher schon beobachtet. Eine solche Abspaltung wurde auch präparativ durch Kochen mit alkoholischem Kali durchgeführt, doch konnte das Produkt bis jetzt nicht umkrystallisiert werden.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

Zur Kenntnis der Phenol- und Kresolformaldehydharze

von Hans Stäger.

(15. I. 31.)

Die künstlichen Harze, zu denen auch die Phenol- und Kresol-Formaldehyd-Kondensationsprodukte gehören, wurden früher als Ersatzprodukte für die natürlichen Harze betrachtet. Neben den eigentlichen Harzeigenschaften besitzen diese Kunstharze aber noch, im Gegensatz zu den natürlichen Harzen, Vorteile, die ihnen eine grosse Bedeutung in der Industrie verschaffen, sodass sich heute eine beachtliche Anzahl von Fabriken mit der Erzeugung und der Verarbeitung derselben beschäftigt und von Ersatzprodukten nicht mehr die Rede sein kann. Die Elektroindustrie verwendet die erwähnten künstlichen Harze schon seit Jahren als Isolierstoffe, zum Teil als solche, zum Teil auch als Bindemittel in Verbindung mit organischen und anorganischen Faserstoffen.

Obwohl den aus Phenol bzw. Kresol und Formaldehyd hergestellten Resiten im letztgenannten Anwendungsgebiet eine sehr grosse Zukunft bevorsteht, sind die Zusammenhänge zwischen elektrischen und chemischen Eigenschaften noch sehr wenig systematisch untersucht worden.

Der Harzzustand ist durch verschiedene Faktoren bedingt. So können gewisse resinophile und resinogene Atomgruppen einen primären Einfluss ausüben, d. h. Molekeln, die keine solchen harzbildenden Gruppen enthalten, kommen für die Erzeugung künstlicher Harze von vorneherein nicht in Betracht. Ferner muss eine gewisse Molekulargrösse vorhanden sein, um harzartige Eigenschaften zu erzeugen. Die künstlichen Harze sind wahrscheinlich hochpolymere Verbindungen, wobei es allerdings noch fraglich scheint, inwieweit die molekulare Anordnung derselben die Harzeigenschaften beeinflussen kann.

Kienle¹⁾ hat folgende Einteilungsprinzipien für die hochpolymeren Stoffe, die für die Harzbildung in Betracht kommen, vorgeschlagen:

- a) Die Art des Reaktionsverlaufes;
- b) die kolloide Natur;
- c) die physikalischen Eigenschaften der Hochpolymeren.

Ausgehend von diesen drei Gesichtspunkten können wir dann folgende Gruppen zusammenstellen: nach

- a) der Art des Reaktionsverlaufes:
 - 1. Polymerisation (sogenannte A-Polymere);
Beispiele sind Olefine und Poly-olefine, ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Azoverbindungen;
 - 2. Kondensation (sogenannte C-Polymere);
Beispiele sind Poly-ester, Phenolaldehyde, Ketonaldehyde, Kohlenwasserstoffaldehyde, Phenolalkohole;
- b) der kolloiden Natur:
 - 1. Assoziationspolymere, als Beispiele können genannt werden: Cellulose und Seide;
 - 2. Hemikolloide Polymere, zu denen die in der Wärme polymerisierten Styrene gehören;
 - 3. Eukolloide Polymere, wie zum Beispiel die kaltpolymerisierten Styrene;
- c) den physikalischen Eigenschaften. Dieses Unterscheidungsprinzip stützt sich darauf, dass gewisse Harze in der Wärme von einer schmelzbaren in eine unschmelzbare Form übergehen. Es wird unterschieden zwischen:
 - 1. in der Wärme umwandelbare Verbindungen, zu denen zum Beispiel die Poly-olefine, Acetylenabkömmlinge, Glycerin-Polysäure-ester, Phenolaldehyde und trocknende Öle gehören;
 - 2. In der Wärme nicht umwandelbare Verbindungen. Dazu gehören wiederum gewisse Glycerin-Polysäure-ester und gewisse Phenolaldehyde;
 - 3. umwandelbar unter Mitwirkung von Sauerstoff usw., wie gewisse Glycerin-Polysäure-ester, die ungesättigte Säuren enthalten, sowie geblasene Öle.

Bei der Bildung von künstlichen Harzen und damit für die Auswahl harzbildender Reaktionen müssen folgende Punkte berücksichtigt werden:

- 1. Hochmolekulare, organische Verbindungen bilden sich nur dann, wenn die reagierenden Molekeln mehrfach aktionsfähig sind, das heisst Molekeln, welche miteinander reagieren und hochpolymere

¹⁾ Ind. Eng. Chem. **22**, 590 (1930).

Verbindungen ergeben sollen, müssen in der Lage sein, bei der Verbindung der einen mit den andern durch mehr als eine aktive Valenzbindung zu reagieren. Bei dieser Annahme ist die Reaktionsfähigkeit einer Substanz diesbezüglich gegeben durch die Zahl der aktiven Valenzbindungen, die in der Molekel vorhanden sind. Bevor aber über die Reaktionsfähigkeit einer Substanz mit einer andern etwa ausgesagt werden kann, muss noch die Art der chemischen Reaktion bekannt sein.

2. Die Reaktion zwischen den verschiedenen Molekeln kann nur dann vor sich gehen, wenn die aktiven Gruppen in die beste Lage gegeneinander gebracht werden. Es muss also dafür gesorgt werden, dass in den Molekeln nicht irgendwelche Atomgruppen vorhanden sind, die bei den gegebenen Reaktionsbedingungen die Reaktionsfähigkeit beeinträchtigen können.

3. Die relative Grösse und Gestalt der reagierenden Molekeln und die der aktiven Gruppe bestimmen in hohem Masse die physikalischen Eigenschaften der entstehenden Stoffe (Härte, Plastizität, Wärmeveränderlichkeit) usw.

Die beiden erstgenannten Punkte beziehen sich also auf die Bildung der künstlichen Harze, während sich die dritte mit den Eigenschaften der entstehenden Produkte befasst. *Kienle* hat auf Grund dieser Bedingungen die Reaktionsfähigkeit und die Reaktionsgeschwindigkeit bei verschiedenen Harzgruppen untersucht. Es konnte dabei gezeigt werden, dass nur dann höhere Polymere vorkommen, wenn mindestens je zwei freie Valenzen in den beiden Komponenten vorhanden sind. Wenn nur einer der reagierenden Stoffe eine Doppelbindung aufweist, dann entstehen nur niedermolekulare Verbindungen. Wenn zum Beispiel bei der Reaktion, die zum Kunstharz Glyptal (Kondensationsprodukt aus Glycerin und Phtalsäure-anhydrid) führt, ein einwertiges Metall zugesetzt wird, dann wird die Reaktionsfähigkeit zwischen Glycerin und Phtalsäure-anhydrid stark zurückgedrängt, wird aber an dessen Stelle ein zweiwertiges Metall angewendet, dann wird die Reaktionsgeschwindigkeit vergrößert. Auch die Stellung der Doppelbindung in der Molekel ist für die Eigenschaften des Harzes ausschlaggebend. So sind zum Beispiel die Randvalenzen von Molekeln mit mehreren reaktionsfähigen Bindungen von Wichtigkeit für die Mannigfaltigkeit und die kolloiden Eigenschaften der entstehenden hochpolymeren Reaktionsprodukte. Aus der zweiten der oben erwähnten Bedingungen geht hervor, dass am Anfang die Reaktion rascher verläuft, da dann relativ viele Doppelbindungen sich in der günstigsten Lage befinden. Mit fortschreitender Bildung von hochpolymeren Stoffen nimmt die Zahl der aktiven Gruppen immer ab. Wenn die beiden reagierenden Molekeln je zwei Doppelbindungen haben, oder je zwei andere aktive

Gruppen enthalten, dann entstehen kettenförmige Polymere. Wenn pro Molekel mehr als zwei aktive Gruppen vorhanden sind, so bilden sich grosse Molekeln mit seitlichen Verzweigungen, die ihrerseits wieder miteinander verkettet sein können. Bei der Bildung der kettenförmigen Polymeren tritt die Gelatinierung erst sehr spät auf, oder dann nur unter Zuhilfenahme gewisser Reaktionsbeschleuniger, während sie bei der mehr kugeligen Anordnung der Atome in den Polymeren sehr rasch eintritt. Es ist denn *Kienle* gelungen, hochpolymere Verbindungen herzustellen, deren röntgenographische Untersuchung eine mit diesen theoretischen Überlegungen vollständig übereinstimmende Struktur ergab. So haben zum Beispiel Cellulosemolekeln als mehrbasische Säure-ester eine pseudokrystalline Struktur (faserartig), während zum Beispiel Glyptal- sowie Kresol-Formaldehydharze amorphe Struktur aufweisen.

Es war auch möglich, Beweise zu erbringen für die Bedingung 3, das heisst also über den Zusammenhang zwischen den mechanischen Eigenschaften und der Konstitution der reagierenden Molekeln. Die Versuche zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus wurden durchgeführt mit Alkoholen und Phtaleinen. Dabei hat es sich gezeigt, dass die Polymerisationsfähigkeit umso grösser ist, je grösser der Abstand zwischen den reaktionsfähigen Gruppen ist. Auf diesem Wege entstehen weiche Reaktionsprodukte mit niederem Schmelzpunkt.

Wie *Manfred* und *Obrist*¹⁾ gezeigt haben, können aber gewisse physikalische Eigenschaften nicht nur durch chemische Zusatzstoffe, sondern auch durch mechanische Behandlung herbeigeführt werden, so zum Beispiel durch Walzen, Kneten, Pressen usw. Nach der Auffassung dieser Autoren sind plastizierte Stoffe Mischkörper, die eine Dispersion stäbchen- oder plättchenförmiger Mizellen in einem festen Dispersionsmittel darstellen. Durch mechanische Bearbeitung erfolgt zunächst eine Desaggregation des Ausgangsstoffes. Eine ähnliche Wirkung können auch gewisse chemische Hilfsmittel erzeugen, wie insbesondere die sogenannten Plastifikantien. Jede weitere mechanische Beeinflussung, welche eine strömungsartige Fortbewegung der desaggregierten Teilchen im Dispersionsmittel erzeugt (Walzen, Durchtreiben durch Röhren usw.) bewirkt je nach der Zeitdauer dieser Wirkung eine mehr oder weniger vollkommene Orientierung der Mizellen, wobei diese zu längeren linearen Aggregaten faserförmig reaggregiert und in dieser orientierten Lage dann durch den Härtingsprozess fixiert werden. Die elastischen Eigenschaften plastizierter Stoffe erweisen sich unter anderem als Funktion des so erzielten Plastizierungsgrades, d. h. des Grades der Desaggregation und der nachfolgenden orientierten Reaggregation. Es ist den beiden

¹⁾ Koll. Z. 41, 348 (1927); 42, 174 (1927).

Forschern gelungen, diese theoretischen Anschauungen auch experimentell zu bestätigen. Sie konnten sowohl den Elastizitätsmodul, als auch die maximale Biegespannung von Phenoplasten durch entsprechende Desaggregation und nachfolgende Reaggregation beeinflussen. Durch diese Feststellungen lassen sich die von *Kienle* erwähnten chemischen Einflüsse noch erweitern.

Die für Isolierharze brauchbaren Herstellungsmethoden lassen sich prinzipiell in die zwei Grundverfahren einteilen, nämlich a) Polymerisationen und b) Kondensationen. Die Trennung der beiden Vorgänge bei der Harzbildung ist aber nicht möglich, da gerade bei den gut brauchbaren Harzen die beiden Vorgänge sich nebeneinander abspielen. Nach *Scheiber* dürfte der harzige Zustand mancher künstlicher Produkte auf die Bildung fester Lösungen zurückzuführen sein. Sowohl bei der Polymerisation als bei der Kondensation ist die Zahl der möglichen Reaktionen vielfach eine so grosse, dass die Entstehung komplizierter Gemische einander ähnlicher Substanzen nicht überraschen kann, ebenso auch die gegenseitige Verhinderung des Überganges in den krystallinen Zustand. Gewisse künstliche Harze haben ausgesprochen kolloide Natur.

Je nach Herstellungsart müssen wir bei den Phenoplasten folgende zwei Gruppen unterscheiden¹⁾:

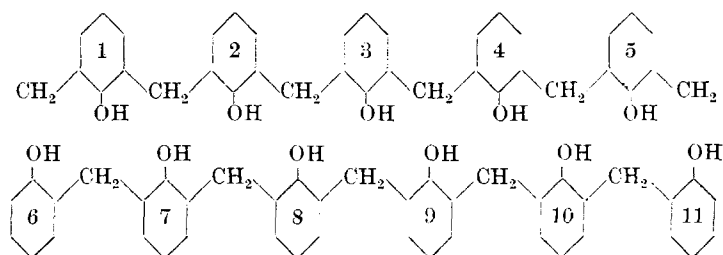
- a) Sauer kondensierte Produkte, welche praktisch dauernd löslich und schmelzbar bleiben und als Schellackersatzprodukte bzw. Novolacke bezeichnet werden.
- b) Basisch kondensierte Produkte, welche sich durch einfaches Erwärmen umwandeln lassen als Resole bzw. Anfangskondensationsprodukte, wenn sie in flüssiger bzw. fester, im übrigen aber löslicher und schmelzbarer Beschaffenheit vorliegen. Nach der Umwandlung in die harten, hitzebeständigen, unlöslichen und unschmelzbaren Massen liegen Resite bzw. Endkondensationsprodukte vor, für die auch die Bezeichnung Phenoplaste in Vorschlag gebracht worden ist. Als Zwischenstadium ist besonders früher noch ein Zwischenkondensationsprodukt bzw. Resitol unterschieden worden.

Wenn auch die unter a durch saure Reaktion erhaltenen Produkte als Schellackersatz bezeichnet werden, so müssen wir, da im folgenden nur die in der Isoliertechnik verwendeten Harze besprochen werden, doch darauf hinweisen, dass, obwohl gewisse Eigenschaften gleich sind wie bei Schellack, die Klebefähigkeit für Glimmer dagegen ungenügend ist.

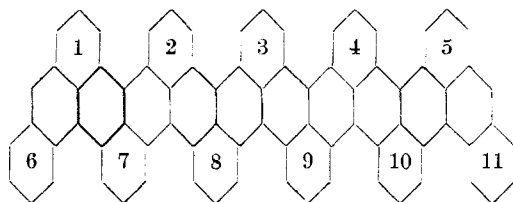
Für die Herstellung von Hartpapieren, einem in der Elektrotechnik vielfach angewendeten Produkt, werden denn auch vor allem die unter b erwähnten Harze verwendet, das heisst also Kondensationsprodukte, die mit Hilfe von basischen Kondensationsmitteln hergestellt werden. Es ist verschiedentlich versucht worden, den ausserordentlich verwickelten Chemismus dieser technisch so wichtigen Reaktionen zu erforschen, jedoch ist es bis heute noch nicht gelungen, einwandfreie Klarheit über den ganzen Vorgang zu erhalten.

¹⁾ *Scheiber-Sändig*, Die künstlichen Harze, Stuttgart 1929.

Es sind zur Erklärung der Vorgänge bei der Bildung der Phenol- und Kresol-Formaldehydharze schon verschiedene Formulierungen vorgeschlagen worden, die aber ursprünglich lediglich die chemische Reaktionsfähigkeit berücksichtigten und die möglichen Assoziationen und Aggregation und die damit zusammenhängenden Molekelbildungen vernachlässigten. *Herzog* und *Kreidl*¹⁾ versuchten eine solche Formulierung auf Grund ihrer Theorie der resinophoren Gruppen, die aber auch nicht alle Eigenschaften zu erklären vermag. Ein neuerer Vorschlag für eine Konstitutionsformel stammt von *Blumfeldt*²⁾. Nach dieser Auffassung ist das Endprodukt der Resitbildung, als C-Zustand bezeichnet, ein Kondensationsprodukt zweier mehr oder weniger lang polymerisierter, orthosubstituierter Oxydiphenylmethane, die in der Weise durch Wasseraustritt kondensiert werden, dass sich jeweils eine Hydroxylgruppe der einen Molekel mit der Methylengruppe der zweiten Molekel unter Wasserabspaltung und Sechsringbildung vereinigt und als Endprodukt eine Verbindung gebildet wird, die einen hochpolymeren, sauerstofffreien, aromatischen Kohlenwasserstoff darstellt. Da in der Praxis die Anlagerung des Formaldehydes in Ortho- oder Parastellung zum Hydroxyl des Phenols nicht scharf voneinander getrennt werden kann, so werden die technischen Harze auch noch Bestandteile parasubstituierter Oxydiphenyl-methane enthalten.



2 Molekeln Resole



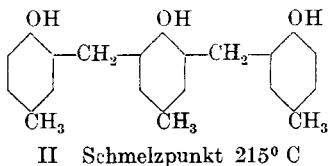
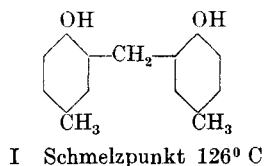
1 Molekel Resit

Diese idealisierte Form vermag uns aber auch nicht ein vollständiges Bild über das Verhalten der Harze zu geben. Nach der

¹⁾ Z. angew. Ch. **35**, 643 (1922).

²⁾ Ch. Z. **53**, 493 (1929).

Anschauung von *Blumfeldt* soll bei der Resolbildung eine Ortho-substitution stattfinden. Bei Kresolen ist aber nach unserer Auffassung vor allem eine Metasubstitution vorhanden, wie wir noch im Verlaufe der vorliegenden Arbeit sehen werden. Was aber an der *Blumfeldt*'schen Auffassung wohl als richtiger Grundgedanke anzuschauen ist, ist die Bildung der mehr oder weniger langen, kettenförmigen Verbindungen. Diese Auffassung hat neuerdings eine Stütze gefunden durch die Arbeiten von *Koebner*¹⁾. Er ging bei seinen Untersuchungen aus von der Feststellung, dass aus p-Kresol-dialkohol und p-Kresol mit Salzsäure ein krystallisierter Körper von bestimmtem Schmelzpunkt (215° C) entsteht. Dieser gleiche Körper wurde in Gemeinschaft mit einem anderen, der bei 126° C schmilzt, auch aus einer Mischung von 2 Teilen p-Kresol und 1 Teil 30-proz. Formaldehyd mit Salzsäure erhalten. Für die beiden Körper ergeben sich folgende Formeln:



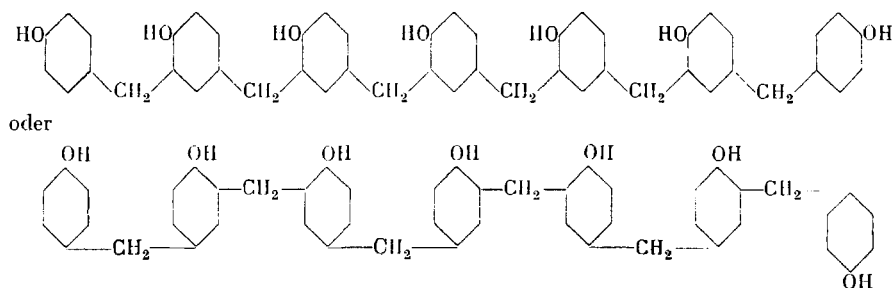
Beim Vergleich dieser beiden Formelbilder lag nun die Vermutung nahe, dass sich die verschiedenen Eigenschaften der Novolacke, Resole und Resite durch die verschiedene Länge der Molekelketten erklären lassen. Es war denn auch möglich, durch geeignete Führung der Reaktion aus p-Kresol und aus dem p-Kresol-dialkohol verschieden lange Ketten zu erhalten. Diese höher molekularen, kettenförmigen Verbindungen zeigten nun eine ganz auffällige Erscheinung, nämlich wenn die Zahl der Glieder 7 übersteigt, dann sind die Verbindungen nicht mehr löslich in wässriger Natronlauge. Die Alkaliunlöslichkeit wurde bis jetzt immer darauf zurückgeführt, dass der Phenolcharakter infolge Ätherifizierung oder Esterifizierung verloren gehen soll, wobei eine Wasserabspaltung auftreten müsste. *Koebner* konnte aber zeigen, dass das nicht der Fall ist, sondern dass sich mit wässriger Natronlauge bei den mehrgliedrigen Ketten wasserunlösliche Natriumsalze bilden. Durch diese Feststellung wird es wohl möglich, auch auf dem Gebiete der Kunstharze ähnliche Grundprinzipien für den Aufbau anzunehmen, wie sie *Staudinger* für die hochpolymeren Verbindungen in letzter Zeit angewendet hat.

Neuerdings haben *Pollak* und *Riesenfeld*²⁾ einen Beitrag geliefert zur Aufklärung der Konstitution der Phenol-Formaldehydharze. Ihre Versuche ergaben, dass bei der sauren Kondensation

¹⁾ Ch. Z. **54**, 619 (1930).

²⁾ Z. angew. Ch. **52**, 1129 (1930).

von Phenolen und Formaldehyd 7 Mol Phenol mit 6 Mol Formaldehyd unter Austritt von 6 Mol Wasser zusammentreten. In den entstandenen Kondensationsprodukten sind die beiden endständigen Oxyphenylgruppen von den mittelständigen Oxyphenylgruppen dadurch unterschieden, dass sie schon durch die Einwirkung von Wasser in der Kälte und noch leichter durch neutrale Lösungsmittel bzw. Einwirkung von Alkalien in der Wärme abgespalten werden können. Im weiteren nehmen die beiden Autoren an, dass die Molekel der Novolacke kettenartig gebaut ist, wie folgende 2 Formelbilder zeigen:



Die analytischen Daten ergeben eine Ungleichmässigkeit der beiden Oxyphenylgruppen, wie schon erwähnt wurde. Die Autoren ziehen im weiteren die Schlussfolgerung, dass der harzige Charakter nicht eine Folge der besonderen Molekulargrösse sei, sondern wahrscheinlich auf das Vorhandensein einer Anzahl isomerer Produkte zurückzuführen sei.

Wie aus diesen kurzen Mitteilungen hervorgeht, ist die Frage der Konstitution der künstlichen Harze vom Phenol-Kresol-Formaldehydtypus noch keineswegs geklärt. Der Aufbau der Molekeln und ihre Reaktionsfähigkeit im Sinne der von *Koebner* gemachten Beobachtungen, die zu hochpolymeren Stoffen führen, beeinflussen aber die *dielektrischen* Eigenschaften der künstlichen Harze. Wenn solche als Isolatoren sowohl für sich als in Verbindung mit Faserstoffen verwendet werden sollen, müssen wir daher in erster Linie die Zusammenhänge zwischen dielektrischem Verhalten, Zusammensetzung und Konstitution erkennen. Wir sind daher bei unseren, im folgenden zu beschreibenden Versuchen so vorgegangen, dass wir Harze von ganz bestimmter Zusammensetzung nach entsprechenden Wärmebehandlungen sowohl in chemischer als vor allem in dielektrischer Hinsicht untersuchten.

Es wurden für die vorliegende Arbeit drei verschiedene Gruppen von künstlichen Harzen verwendet: Reine Phenolharze, reine Kresolharze und Mischharze, die aus Phenol und Kresol hergestellt worden sind, wobei der Phenolgehalt zwischen 7 und 50% schwankte. Für die Herstellung der Kresolharze wurden Kresole gebraucht, die einen

bestimmten Gehalt an m- und p-Kresol enthielten; die Einzelheiten über den Aufbau der Harze sind in der nachfolgenden Tabelle I enthalten.

Tabelle I.

Zusammensetzung der Versuchsharze.

Harz No.	Zusammensetzung	Bemerkungen
1	7% Phenol, 93% Kresol	14% o-, 49% m-, 37% p-
2	14% Phenol, 86% Kresol	Phenolschmelzpunkt: 39/40°
3	20% Phenol, 80% Kresol	Bei den Harzen 1—7 wurden
4	29% Phenol, 71% Kresol	gleiche Mengen Formaldehyd
5	36% Phenol, 64% Kresol	und Ammoniak verwendet
6	43% Phenol, 57% Kresol	
7	50% Phenol, 50% Kresol	
8	100% Phenol	
9	100% Kresol	47% m-Kresol
10	100% Kresol	42% m-Kresol
11	100% Kresol	38% m-Kresol

Um die Harze im Anlieferungszustand noch etwas genauer zu unterscheiden, wurden die verschiedenen physikalischen und chemischen Eigenschaften bestimmt, wie sie in Tabelle II zusammengestellt sind.

Die bromierbaren, flüchtigen Produkte wurden dadurch ermittelt, dass man das feingepulverte Harz einer Destillation mit Wasserdampf unterwarf und dann im Kondensat durch Bromierung (ähnlich wie bei der Phenolbestimmung) die entsprechenden Produkte quantitativ ermittelte. In der Zusammenstellung sind auch Angaben zu finden über den Gehalt an bromierbaren Anteilen nach einer bestimmten Härtings-(Kondensations-)zeit bei 100 bzw. 150° C. In diesem Zusammenhange soll erwähnt werden, was man unter dieser Behandlung zu verstehen hat. Es ist bekannt, dass die hier zu besprechenden Kunstharze durch längeres Erwärmen bei höherer Temperatur, infolge von Kondensation und Polymerisation, in unlösliche und unschmelzbare Produkte übergeführt werden können. Wir sind bei unseren Versuchen so vorgegangen, dass das gepulverte Ausgangsmaterial in kleinen Blechschachteln bis zur Gewichtskonstanz bei der entsprechenden Härtingstemperatur erwärmt wurde. Die dabei festgestellten Gewichtsverluste sind als Kondensationsverlust bei der entsprechenden Temperatur bezeichnet worden. Nach dieser Behandlung wurden die gehärteten Harze wieder fein gepulvert und die gleiche Bestimmung der bromierbaren, mit Wasserdampf flüchtigen Anteile ausgeführt.

Tabelle II.
Analytische Daten der Versuchsharze.

Harz No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<i>Bestimmungsart:</i>											
Spez. Gewicht bei 20° C. . .	1,194	1,205	1,195	1,209	1,212	1,911	1,213	1,240	1,191	1,187	1,180
Schmelzpunkt °C	67	64	59	62	63	63	62	65	63	62	62
Gesamtstickstoff %	1,01	0,96	1,03	1,07	1,03	1,0	0,96	0,95	0,84	0,94	1,01
Freier Stickstoff %	0,09	0,08	0,10	0,05	0,07	0,05	0,07	0,03	0,07	0,04	0,08
Gehalt an bromierbaren Ant. (g Br pro g Harz)	0,44	0,50	0,53	0,46	0,42	0,48	0,44	0,45	0,32	0,40	0,47
Gehalt an bromierbaren Anteilen: nach 22-std. Härtung bei 100° C											
(g Br pro g Harz)	0,20	0,16	0,19	0,19	0,19	0,20	0,21	0,26	0,24	0,22	0,23
nach 3½-std. Härtung bei 150° C											
(g Br pro g Harz)	0,02	0,03	0,04	0,04	0,05	0,05	0,05	0,10	0,06	0,07	0,05
Härtungsverlust nach 22 Std. bei 100° C %	5,7	5,9	5,8	5,6	5,0	4,9	4,9	6,2	6,0	6,5	6,6
Härtungsverlust nach 3½ Std. bei 150° C %	10,3	10,0	10,1	10,1	9,3	9,4	9,6	10,7	9,8	11,6	12,0
Wassergehalt %	3,1	3,6	2,5	3,4	3,8	2,8	3,4	2,9	2,3	2,7	2,2

Die in der Tabelle angegebenen Wassergehalte wurden ebenfalls mit gepulvertem Harz nach der Xylolmethode ermittelt.

Die Bestimmung des sogenannten Kondensationsverlustes nach der erwähnten Methode wurde noch dadurch ergänzt, dass man in einem Glaskolben, der in ein Ölbad eingetaucht war, bei 100° Ölbadtemperatur die flüchtigen Produkte abdestillierte und sie in einer Vorlage, die in Kohlendioxydschnee steckte, auffing. Die in der Vorlage kondensierten Stoffe wurden dann wieder einer eingehenden Untersuchung unterworfen. In Tabelle III ist die Gesamtmenge der unter verschiedenen Bedingungen erhältlichen Reaktionsprodukte eingetragen. Auch ist dort die Menge der bromierbaren Anteile angegeben.

Tabelle III.
Charakterisierung der bei 100° flüchtigen Bestandteile.

Harz No.	Gesamtmenge der bei 100° flüchtigen Stoffe %	Gehalt an bromierbaren An- teilen (g Br pro g Kondensat)
1	7,4	0,14
2	7,9	0,11
3	6,8	0,09
4	6,9	0,07
5	6,7	0,07
6	6,5	0,09
7	7,4	0,07
8	8,8	0,07
9	9,9	0,24
10	8,3	0,25
11	8,6	0,26

Aus der Gegenüberstellung dieser verschiedenen Untersuchungen der einzelnen Harze im Anlieferungszustand ist ersichtlich, dass eine Charakterisierung auf diesem Wege nicht möglich ist. Die speziellen Eigenschaften, wie wir sie im weiteren Verlaufe dieser Arbeit noch kennen lernen, kommen durch diese heute üblichen analytischen Methoden nicht zum Ausdruck. Aus der Tabelle III ist zu entnehmen, dass mit steigendem Phenolgehalt der Mischharze die Gesamtmenge der flüchtigen Bestandteile eine gewisse abnehmende Tendenz hat. Bei Kresolharzen sind dagegen grössere Mengen solcher Stoffe vorhanden. Ein einwandfreier Unterschied ergibt sich aber in bezug auf den Gehalt an bromierbaren Anteilen in den Kondensaten aus dem Kohlendioxydschnee nicht. Es kann wohl festgestellt werden, dass mit steigendem Phenolgehalt die Bromierbarkeit abnimmt. Bei den Kresolharzen wird pro Gramm Kondensat wieder wesentlich mehr angelagert. Ein Teil der flüchtigen Produkte ist benzollöslich.

Es wurde nun versucht, durch Molekulargewichtsbestimmung dieses Anteiles einen weiteren Anhaltspunkt über die Art der Produkte zu erhalten. Es muss jedoch ausdrücklich betont werden, dass diese Bestimmungen lediglich orientierenden Wert haben, da eine scharfe Trennung der benzollöslichen Anteile von den wasserlöslichen nicht möglich war. Es konnte aber immerhin festgestellt werden, dass die bei der besprochenen Behandlung der verschiedenen Harzen entsprechenden Produkte verschiedene Molekulargewichte haben. Bei den reinen Kresolharzen ergaben sich die niedrigsten Werte (ungefähr 173), bei den reinen Phenolharzen wurde 370 festgestellt. Dieser Wert entspricht, beiläufig bemerkt, ungefähr dem dreifachen Molekulargewicht von Saligenin (ohne jedoch behaupten zu wollen, dass wir einen solchen Stoff im benzollöslichen Kondensat vor uns haben). Die entsprechenden Anteile der Mischharze (50% Kresol und 50% Phenol) zeigten wesentlich höhere Molekulargewichte. Ohne wie gesagt irgend welchen Anspruch zu erheben auf eine grosse Bedeutung dieser Feststellung, kann man daraus aber wohl den Schluss ziehen, dass die Reaktionen zwischen den einzelnen Harzkomponenten ganz verschieden verlaufen. Die typischen Vertreter sind wohl die reinen Phenol- und die reinen Kresolharze, was ja auch aus der Bromierbarkeit der verschiedenen Kondensationsprodukte hervorgeht. Man kann wohl annehmen, dass die Kondensation bei den Phenolharzen rascher vor sich geht als bei den Kresolharzen, wobei aber der Polymerisationsgrad in der gleichen Zeit nicht so gross ist wie bei Mischharzen. Es sind noch andere Erscheinungen, die auf diese Zusammenhänge hinweisen, wie wir noch sehen werden.

Die durch erhöhte Temperatur bewirkten Veränderungen der Harze, die auf Kondensation und Polymerisation beruhen, und die man allgemein als Härtungsvorgang bezeichnet, zeichnen sich dadurch aus, dass im Verlaufe der Reaktion die Harze in Alkohol unlöslich werden. In Fig. 1 ist dieser Zusammenhang gezeigt. Mit steigendem

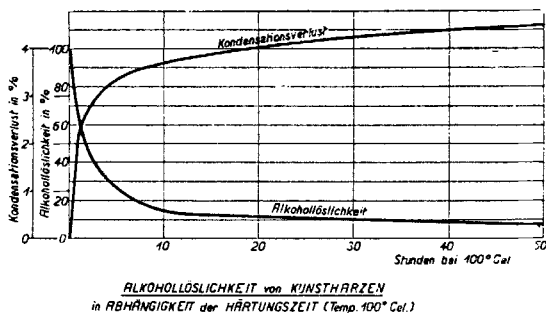


Fig. 1.

Kondensationsverlust nimmt die Alkohollöslichkeit ab. In bezug auf die Alkohollöslichkeit der gehärteten Produkte lassen sich aus Fig. 2 auch gewisse Zusammenhänge entnehmen, die mit unseren obigen Aussagen übereinstimmen. Wir sehen daraus z. B., dass das reine Phenolharz schon nach einer 2-stündigen Härtung bei 100° nur noch zu ungefähr 29% alkohollöslich ist, das reine Kresolharz dagegen ist nach der gleichen Zeit bei den gleichen Bedingungen noch zu 60% alkohollöslich und erreicht erst nach ungefähr 8 Stunden Härtungsdauer den Wert des Phenolharzes.

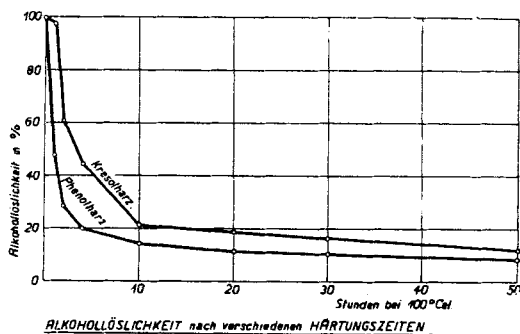


Fig. 2.

Wie schon in der Einleitung angeführt wurde, konnte neuerdings *Koebner* zeigen, dass die Unlöslichkeit der gehärteten Harze in wässrigem Alkali nicht mit dem Rückgang des Phenolcharakters infolge von Ätherifizierung oder Esterifizierung zusammenhängt, sondern mit der Bildung von wasserunlöslichen Alkalisalzen. In Fig. 3 ist

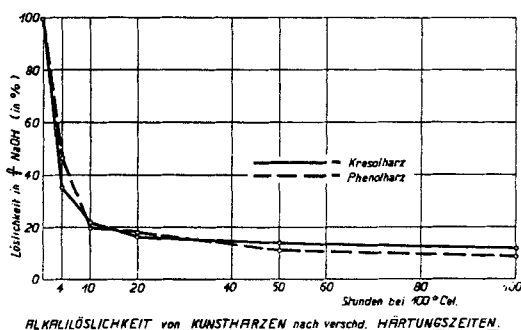
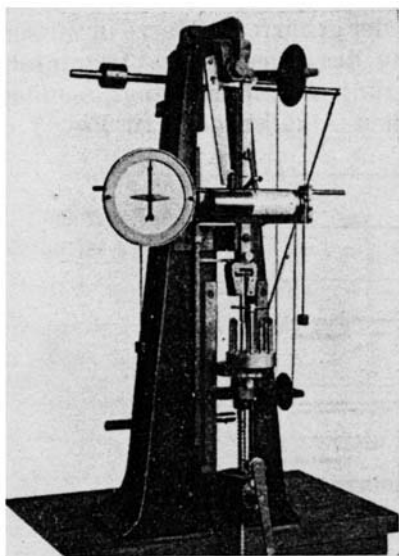


Fig. 3.

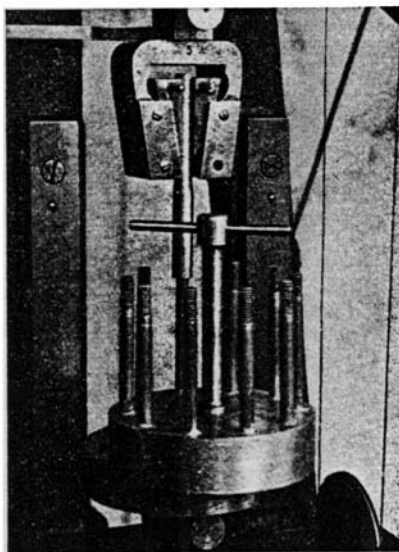
nun die Löslichkeit eines reinen Phenolharzes und eines reinen Kresolharzes in normaler Natronlauge als Funktion der Härtungsdauer bei einer Temperatur von 100° aufgezeichnet; während bei der Alkohollöslichkeit noch wesentliche Differenzen festzustellen waren, ist das

jetzt nicht mehr der Fall und es scheint also tatsächlich die *Koebner*sche Auffassung richtig zu sein, dass sich bei diesen Reaktionen hochpolymere Verbindungen verbinden, deren Eigenschaften zum Teil von der Länge der Ketten abhängig sind. Gewisse andere Erscheinungen lassen sich freilich so nicht erklären. Es ist aber möglich in diesem Falle eine Erklärung zu finden in den Assoziationen bzw. Aggregationen, die sich zwischen den einzelnen Ketten abspielen können.

Dass die verschiedenen Vorgänge, Kondensationen, Polymerisationen, Assoziationen durcheinanderlaufen, wurde versucht anhand der Bestimmung der sogenannten Kittfestigkeit festzustellen. Die Kittfestigkeit setzt sich zusammen aus der Haftfestigkeit an der Berührungsstelle zwischen Kitt und den zu verbindenden Stoffen und aus der inneren Kittfestigkeit, die durch die Kohäsion der Kittsubstanz selbst verursacht wird. Für die zweite Eigenschaft ist wohl vor allem auch der Aggregations- oder Assoziationsgrad massgebend. Für die Haftfestigkeit sind vor allem die Grenzflächenkräfte, die von den polaren Molekeln in der Grenzschicht ausgehen, massgebend. Diese sogenannte Kittfestigkeit haben wir mit einem Apparat bestimmt, der schon früher in einem anderen Zusammenhange gebraucht wurde¹⁾. In Fig. 4a ist die Gesamtansicht desselben gezeigt und in Fig. 4b das eigentliche Prüfstück, in dem die 10 Kittstellen vorhanden



a



b

Fig. 4. Gerät zur Bestimmung der Kittfestigkeit.

¹⁾ Stäger, Z. angew. Ch. 42, 370 (1929).

sind (Einzelheiten siehe frühere Arbeit). Mit dieser Einrichtung wurden nun die Kittfestigkeiten der verschiedenen Harze gegenüber Stahl nach verschiedenen Härtingszeiten gemessen. Die Ergebnisse sind in Fig. 5 zusammengestellt. Wie daraus ersichtlich ist, nehmen nach einiger Zeit, wohl infolge beginnender Polymerisation und Abgang der flüchtigen Zwischenkondensationsprodukte, bei allen Kunstharzen dieser Art die Kittfestigkeiten ab. Die Erscheinung lässt sich vielleicht so erklären, dass in dieser Zeit aus den erwähnten Gründen die Haftfestigkeit gegen Metall infolge des Rückganges der primären polaren Gruppen abnimmt, sodass der Bruch bei der Festigkeitsbestimmung immer an der Grenzfläche erfolgt. Mit zunehmendem

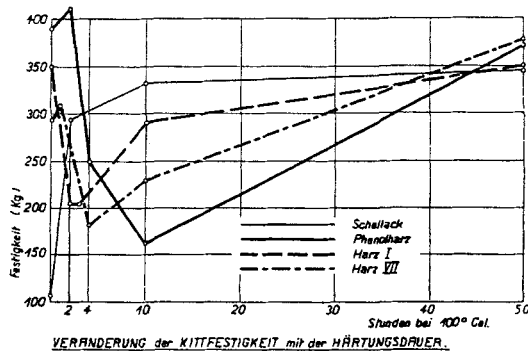


Fig. 5.

Phenolgehalt in den Mischharzen braucht dieser Vorgang mehr Zeit und dementsprechend ist der Rückgang der Haftfestigkeit erst später zu beobachten. So haben wir z. B. bei Harz I schon nach 2 Stunden das Minimum erreicht, bei reinem Phenolharz dagegen erst nach 10 Stunden. Dazu kommt noch, dass das Minimum tiefer liegt als bei dem Harz mit geringerem Phenolgehalt. Wenn dann nach dieser Umwandlung die Aggregation und die Assoziationsvorgänge einsetzen, dann nimmt die innere Kittfestigkeit durch die jetzt sich bildenden kettenförmigen Hochpolymeren (die wieder entsprechende Grenzflächenkräfte erzeugen) zu und die Gesamtfestigkeit strebt wieder einem Maximum entgegen. Zum Vergleich mit den Vorgängen bei Kunstharz wurde noch die Veränderung der Kittfestigkeit von Schellack in Abb. 5 eingezeichnet. Schellack ist ein natürliches Harz und wird durch längere Temperatureinwirkung in einer ganz ähnlichen Art wie Kunstharze aggregiert oder assoziiert und es entstehen dabei wohl ebenfalls hochpolymere Stoffe. Bei diesen Vorgängen kommen aber wohl keine eigentliche Kondensationsreaktionen vor, was daraus zu schliessen ist, dass die Veränderung der Kittfestigkeit ganz gleichmässig vor sich geht. Auch in diesem Falle ist wieder zu ersehen, dass die Aggregationen der hochpolymeren

Stoffe nicht nur eine gute innere Kittfestigkeit bedingen, sondern auch eine gute Haftfestigkeit bewirken.

Die chemischen Veränderungen lassen sich sehr gut auch anhand des dielektrischen Verhaltens verfolgen. Für die Isoliertechnik sind natürlich gerade die diesbezüglichen Eigenschaften von grösster Bedeutung. Wir sind bei diesen Untersuchungen so vorgegangen, dass wir die verschiedenen Harze in Blechformen zu Platten gegossen haben. Die Dicke sowie die zur Messung der dielektrischen Eigenschaften benutzte Oberfläche waren in allen Versuchen genau gleich. Als wichtigste Werte, die das dielektrische Verhalten kennzeichnen, sind der Durchgangswiderstand, die Dielektrizitätskonstante, die dielektrischen Verluste und der sogenannte Einheitsverlust gemessen worden. Es würde das Bild eher stören, wenn alle gemessenen Zahlenwerte hier angeführt würden, und ich beschränke mich daher darauf, die Auswertung der Messresultate in einigen Schaubildern darzustellen. Alle Messungen wurden durchgeführt im Anlieferungszustand und nach Härtingszeiten von 2, 4, 8, 10, 20, 50 und 100 Stunden. In Fig. 6 ist der Durchgangswiderstand in Megohm/cm in Funktion

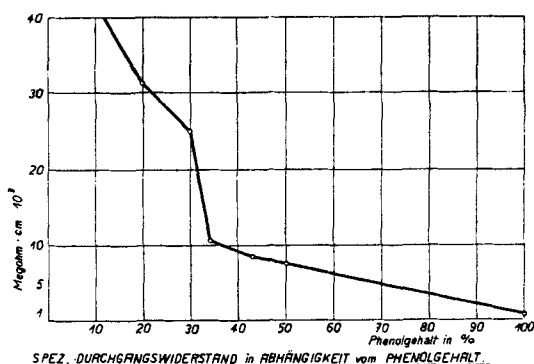


Fig. 6.

des Phenolgehaltes dargestellt. Es ist aus diesem Bilde deutlich zu ersehen, dass bei den reinen Kresolharzen die geringste Leitfähigkeit schon im Anlieferungszustand erreicht ist und dass mit steigendem Phenolgehalt der Durchgangswiderstand sehr stark abnimmt und bei reinen Phenolharzen z. B. unter 1000 Megohm/cm zurückgegangen ist, während er andererseits bei reinen Kresolharzen über 57 000 Megohm/cm beträgt. Schon bei verhältnismässig geringen Phenolgehalten macht sich der Einfluss geltend, besonders stark aber ist der Rückgang des Durchgangswiderstandes bei Phenolgehalten zwischen 30 und 35 %. Durch die Anwesenheit von Phenol wird also durch die verhältnismässig gute Reaktionsfähigkeit desselben eine beträchtliche Leitfähigkeit verursacht. Es scheint auch dies wieder eine Be-

stätigung unserer Auffassung zu sein, dass in diesem Falle im Anfang verhältnismässig niedermolekulare Produkte entstehen. Bei den Kresolharzen konnte dagegen festgestellt werden, dass der Durchgangswiderstand mit abnehmendem m-Kresolgehalt zunimmt.

Ein ganz ähnliches Verhalten zeigt auch die Dielektrizitätskonstante. Die Ergebnisse unserer Messungen im Ausgangszustand sind in Fig. 7 zusammengestellt. Auch in diesem Falle ist eine Zunahme der Dielektrizitätskonstante mit steigendem Phenolgehalt

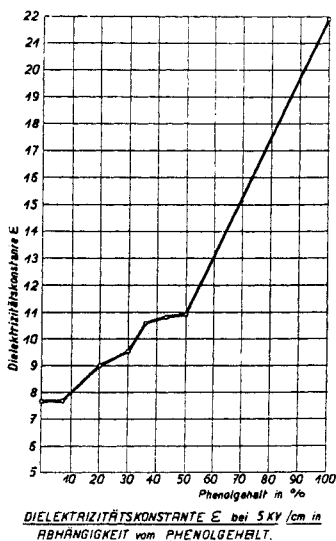


Fig. 7.

festzustellen. Bei den Kresolharzen nimmt sie wiederum mit abnehmendem Gehalt an m-Kresol zu (von 7,75 bei 47% auf 8,37 bei 38%). Es war leider bis jetzt nicht möglich, die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante zu bestimmen, um damit einen Anhaltspunkt über den elektrischen Aufbau der Molekeln zu erhalten. Es kann aber nach meiner Auffassung wohl angenommen werden, dass man wahrscheinlich bei den Harzen mit hoher Dielektrizitätskonstante einen unsymmetrischen Bau der Molekeln oder Molekelgruppen vor sich hat, im Sinne der *Walden'schen* Anschauungen, der ja in diesem Zusammenhange sogar von Dielektrophoren spricht. Die Phenolharze müssten also im Ausgangszustand zufolge der hohen gemessenen Dielektrizitätskonstante als unsymmetrisch angenommen werden. Der unsymmetrische Aufbau der Molekeln wird auch in Verbindung mit Kresol bewirkt, wenn gleichzeitig Phenol enthalten ist.

Durch geeignete Behandlung der Phenoplaste bei höheren Temperaturen, wie sie durch die Härtung zum Ausdruck kommt, bilden

sich dann die hochpolymeren Stufen aus, was sich auch darin zeigt, dass die Dielektrizitätskonstante mit der Härtung kleiner wird. In Fig. 8 sind verschiedene Messergebnisse zusammengestellt.

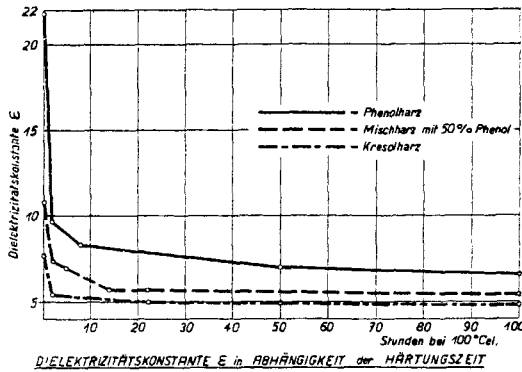


Fig. 8.

Es können aber auch nach entsprechenden Wärmebehandlungen ähnliche Feststellungen wie früher gemacht werden. Mit steigendem Phenolgehalt bleiben auch nach der Härtung die Werte für die Dielektrizitätskonstante bei den Mischharzen über denjenigen der reinen Kresolharze. Die reinen Phenolharze haben immer noch den höchsten Wert. Auch bezüglich der Spannungsabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante war die gleiche Feststellung zu machen, sie wurde gemessen bei Feldstärken von 5 kV/cm, 7 kV/cm und 10 kV/cm.

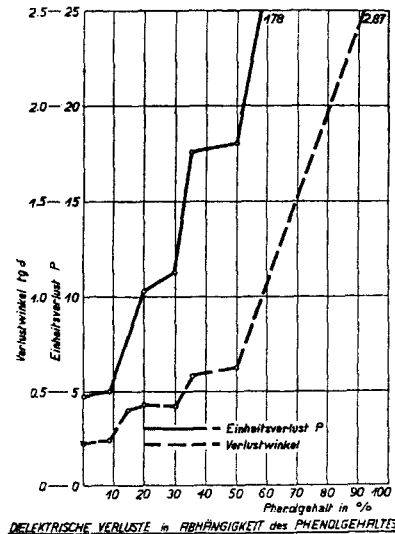


Fig. 9.

Im Zusammenhang mit der Untersuchung der dielektrischen Eigenschaften der verschiedenen Versuchsharze wurden auch die dielektrischen Verluste bestimmt und als $\tan \delta$ angegeben. Auch der Einheitsverlust p in Watt/dm³ reduziert auf eine Feldstärke von 10 kV/cm ist in der Fig. 9 eingezeichnet. Um die Spannungsabhängigkeit der dielektrischen Verluste festzustellen, wurde wiederum bei verschiedenen Feldstärken, nämlich 5, 7, 10 kV/cm, gearbeitet. Wie aus Fig. 9 zu ersehen ist, besteht eine weitgehende Abhängigkeit der dielektrischen Verluste vom Phenolgehalt, was im Einklang steht mit der bereits geäußerten Ansicht über den Aufbau dieser Harze. Die Spannungsabhängigkeit des Verlustwinkels $\tan \delta$ ist bei reinen Phenolharzen so gross, dass bei Feldstärken über 5 kV/cm überhaupt keine Messungen mehr durchgeführt werden konnten, da bereits ein Wärmedurchschlag eintrat. Diese Erscheinung konnte beobachtet werden bei allen Harzen, die mehr als ungefähr 30% Phenol enthielten. Die reinen Kresolharze dagegen haben schon im Ausgangszustand sehr geringe dielektrische Verluste und auch die Spannungsabhängigkeit derselben ist gering. Bei diesen Harzen ist dagegen wieder ein Zusammenhang zwischen den dielektrischen Verlusten und dem m-Kresolgehalt festzustellen, wie aus Fig. 10 zu ersehen ist.

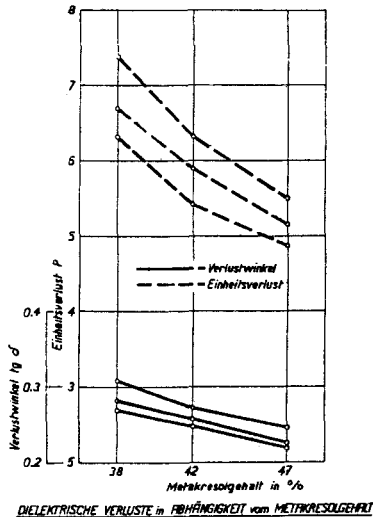


Fig. 10.

Dasjenige Harz mit dem geringsten m-Kresolgehalt hat die grössten Verluste und diese zeigen auch die grösste Spannungsabhängigkeit. Wir haben schon verschiedentlich die Feststellung machen können, dass gewisse Eigenschaften sich mit abnehmendem m-Kresolgehalt verschlechtern. Das weist daraufhin, dass das m-Kresol die besten Reaktionsmöglichkeiten bietet und rasch in hochpolymere Formen

übergeht. Die Spannungsabhängigkeit der dielektrischen Verluste ist verhältnismässig gering, aber auch bei diesen Messungen kann der erwähnte Einfluss des m-Kresolgehaltes festgestellt werden.

Leider liegen noch keine Versuchsergebnisse vor über die Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften, wodurch wohl gewisse weitere Aufschlüsse über den Aufbau der Kunstharze dieser Art zu erhalten wären. Es soll in einer weiteren Arbeit über diese Eigenschaft berichtet werden. Im weiteren sind noch Versuche im Gange über die Veränderungen des Reaktionsverlaufes durch ultraviolette Strahlen, die sehr interessante Aufklärungen zu versprechen scheinen.

Wenn auch aus diesen Versuchsergebnissen infolge ihrer Unvollständigkeit noch keine endgültigen Schlüsse gezogen werden können, so soll doch versucht werden, gewisse theoretische Anschauungen über den Reaktionsmechanismus bei der Bildung von Phenol- und Kresol-Formaldehydharzen als Anregung für weitere Arbeiten auf diesem Gebiete abzuleiten.

Bei der basischen Kondensation von Phenol und Formaldehyd bilden sich im Anfang verhältnismässig niedermolekulare Reaktionsprodukte, die einen starken polaren Charakter haben und wohl als ausgesprochene Dipole zu betrachten sind, wie aus den dielektrischen Messungen hervorzugehen scheint. Die weitere Polymerisation und Assoziation verläuft dann bei entsprechender Einwirkung höherer Temperaturen verhältnismässig langsam, was in der Veränderung der Kittfestigkeit zum Ausdruck kommt. Bei den reinen Kresolharzen reagiert am besten das m-Kresol. Die Reaktion zwischen Kresol und Formaldehyd führt, wie wiederum aus den dielektrischen Messungen zu ersehen ist, zu höhermolekularen Stoffen, die keinen ausgesprochen polaren Charakter haben. Die Assoziationsvorgänge zu hochpolymeren Stoffen verlaufen bei höherer Temperatur verhältnismässig rasch. Der erwähnte Reaktionsverlauf der Phenolverbindung macht sich auch bei Mischharzen geltend, die sowohl Kresole als auch Phenole enthalten. Je mehr Phenole bei der Reaktion mitwirken, je grösser also der prozentuale Phenolanteil bei der Harzbildung ist, umsomehr machen sich die Eigenschaften der Phenolreaktionsprodukte geltend, wie aus den Messungen des Durchgangswiderstandes und der Ermittlung der Spannungsabhängigkeit der dielektrischen Verluste hervorgeht. Wenn der Phenolgehalt ungefähr 30% überschreitet, dann kommt sein Einfluss speziell stark zur Geltung.

Der *A. G. Aug. Nowack* in Bautzen bin ich für die Herstellung der Versuchsharze zu bestem Dank verpflichtet.

Baden, Organisches Laboratorium der
A.-G. Brown Boveri & Cie.

Untersuchungen über Prinzipien der genetischen Stoffbildung IV

von V. Kohlshütter.

Zur Chemie und Morphologie des Aluminiumhydroxyds.

Zweiter Teil,

bearbeitet von W. Beutler.

(24. I. 31.)

V. *Bildung von Aluminiumhydroxyd in elektrolytfreier Flüssigkeit.*

Im ersten Teile dieser Untersuchung wurden Erscheinungen beschrieben, nach denen Aluminiumhydroxydsuspensionen bei feinerer Differenzierung dadurch einen individuellen Charakter erhalten, dass das Grundprodukt einer schon ziemlich vereinfachten Bildungsreaktion bei seiner Entstehung doch noch in weitere Wechselwirkung mit der erzeugenden Elektrolytlösung tritt: Erstens werden ihm durch Austauschadsorption unvermeidliche und daher wesentliche Bestandteile einverleibt, die ohne Änderung seiner Natur nicht nachträglich entfernt werden können; zweitens beeinflusst die Beschaffenheit der Bildungsflüssigkeit von vornherein auch den morphologischen Zustand, der seinerseits nicht ohne Rückwirkung auf die möglichen Umwandlungsvorgänge der primären Körper ist. Dies legte den Wunsch nahe, die Produkte praktischer Bereitungsmethoden mit solchen zu vergleichen, die sich bei gänzlichem Abschluss von Elektrolyten bilden.

Hierfür bestehen verschiedene Möglichkeiten. Man kann z. B. von organischen Verbindungen ausgehen, bei deren Hydrolyse Ionen nicht ins Spiel kommen; eine Reaktion dieser Art ist von *Thiessen*¹⁾ in der Zersetzung von Aluminiumäthyl durch Wasser beschrieben worden. Aber auch schon die mehr auf der Linie unseres elektrochemischen Darstellungsverfahrens liegende unmittelbare Einwirkung von Aluminiummetall auf Wasser kann benutzt werden, wenn man durch mechanische Bearbeitung, wie Ritzen und Schaben von Aluminiumblech unter Wasser, dauernd für eine frische Metallfläche sorgt, in ähnlicher Weise wie *R. Müller*²⁾ dies zum Zwecke von Potentialmessungen getan hat. Indessen macht es Schwierigkeiten, hierauf eine einigermaßen präparative Arbeitsweise zu gründen. Das geläufigste Mittel, die natürliche Aktivität des Aluminiummetalls gegenüber Wasser auszulösen und aufrechtzuerhalten, ist die oberflächliche Amalgamierung.

¹⁾ Z. anorg. Ch. **181**, 417 (1929).

²⁾ Z. anorg. Ch. **121**, 103 (1922).

1. Aktivierung von Aluminium mit Quecksilber.

Das Verfahren dient bekanntlich zur Erzeugung der „Fasertonerde“, jener eigentümlichen Bildungsform, die namentlich wegen ihrer äusseren Ähnlichkeit mit Gebilden organischen Wachstums schon häufig untersucht wurde; man hat es auch wiederholt zu Versuchen, das Normalpotential des Aluminiums zu ermitteln, herangezogen¹⁾, ebenso wie zur Bestimmung der Löslichkeit von Aluminiumhydroxyd²⁾ und zur Bereitung reiner Aluminatlösungen³⁾ und definierter Hydrosole⁴⁾.

Dagegen scheint es noch kaum zum Studium der genetischen Verknüpfung von chemischen und morphologischen Eigenschaften des Aluminiumhydroxyds ausgenutzt worden zu sein, wenn man von einigen Beobachtungen von *F. Hahn* absieht.

*Hahn*⁵⁾ liess amalgamiertes Aluminiummetall Wasser zersetzen und verfolgte den Einfluss der Art der Aktivierung, des Reinheitsgrades des Metalls und des Zusatzes von Salzen auf den Reaktionsverlauf an der Wasserstoffentwicklung. Das gleichzeitig entstehende Hydroxyd fiel ihm durch seine besonderen Eigenschaften auf.

„Bei allen diesen Versuchen wurde ein Aluminiumhydroxyd erhalten, das sich von jedem gewohnten ganz erheblich unterschied. Es war grobkörnig, setzte sich in Lösung rasch und dicht ab, liess sich leicht auswaschen. — Es wäre recht interessant gewesen, das auf diese Weise gewonnene Aluminiumhydroxyd auf Wassergehalt, Löslichkeit in Säuren und Alkalien usw. zu untersuchen, doch gelang es nicht, das elementare Quecksilber, das stets feinverteilt in ihm enthalten ist, zu entfernen. Die Emulsion wurde längere Zeit mit einigen Stückchen Goldblech heftig geschüttelt, aber es ging nur ein geringer Teil des Quecksilbers in das Gold.“

Wir konnten zwar bei genauer Einhaltung seiner Arbeitsweise die von ihm gefundenen Reaktionsgeschwindigkeiten nicht mit den gleichen Verhältniszahlen oder auch nur derselben Reihenfolge reproduzieren und durften dies wohl auch kaum erwarten, da die Oberflächenbeschaffenheit des als Griess oder in grösseren Stücken mit rauhem oder glattem Rand verwendeten Metalls mehr noch als seine Reinheit für den Verlauf ausschlaggebend zu sein scheint. Das während der sichtbaren Reaktion entstehende Hydroxyd war so beschaffen, wie *Hahn* angibt, in allen Fällen grauschwarz, wurde indessen in 3—5 Tagen nach dem Aufhören sichtbarer Wasserstoffentwicklung rein weiss, ohne dass dann, unmittelbar oder mikroskopisch, grössere Quecksilbertröpfchen zu bemerken gewesen wären. Andererseits trat die anfängliche Färbung auch auf, wenn ein Stück Aluminiumblech ohne vorherige Amalgamierung unter Wasser auf einer grösseren Quecksilbermasse, die wir zur Aufnahme feinverteilter Tröpfchen für besser befähigt hielten als ein Goldblatt, zur Reaktion kam. Dies geschah manchmal sofort, manchmal erst nach langer Zeit.

¹⁾ Vgl. *R. Müller*, l. c.

²⁾ *Jander*, *Z. anorg. Ch.* **153**, 258 (1926).

³⁾ *Heyrovski*, *Soc.* **117**, 1013 (1920).

⁴⁾ *Wo. Pauli*, *Z. physikal. Ch.* **129**, 199 (1927).

⁵⁾ *B.* **57**, 671 (1924).

Das Reaktionsprodukt hatte die typischen Eigenschaften eines γ -Hydroxyds der grobdispersen Form: es enthielt ziemlich grosse Somatoide, eingebettet in verhältnismässig wenig β -Material, worauf das von *Hahn* beschriebene makroskopische Aussehen beruht.

Versuche zur Analyse des Bildungsvorgangs wurden mit Aluminiumblech in folgender Art angestellt:

Quadratische Blättchen (0,5 g) wurden unter n. NaOH abgebeizt und die Lauge durch häufig wiederholtes Abhebern gegen reines Wasser ersetzt, ohne dass das Metall mit Luft in Berührung kam. Dann wurde 1 cm³ besonders gereinigtes Quecksilber dazu gebracht und unter ihm das Aluminium mit einem Glasstab gerieben, wodurch es sich an einzelnen Stellen amalgamierte. Wird die Behandlung schon unter der Lauge vorgenommen, so bildet sich sogleich ein vollständiger Überzug und die Reaktion mit Wasser verlangsamt sich stark, weil Aluminium in Quecksilber nur sehr wenig löslich ist; ist das Blech aber nur teilweise amalgamiert, so beginnt sie an den Grenzen Aluminium-amalgam und geht stetig weiter.

Bei 20° war das Blech gewöhnlich in 24 h vollständig umgewandelt. Auf dem Quecksilber schwamm eine graubraune Schicht, die in weiteren 24 h von selbst, durch verdünnte Natronlauge sofort vollständig weiss wurde. In dem dunkel gefärbten Sediment, das beim Aufschütteln irisierte, sah man unter dem Mikroskop dünne durchsichtige Gelhäutchen, und daneben braunschwarze Teilchen, die bei fortschreitender Reaktion von aussen her weiss wurden. Die dunklen wie die weiss gewordenen Teilchen liessen noch das Walzgefüge des Aluminiums erkennen; wurde das Blech vorher rekristallisiert, so hatten sie eine entsprechend andere Struktur. Das disperse, die Dunkelfärbung verursachende Material stammt also nicht vom Quecksilber, sondern vom Aluminium¹⁾.

Offenbar entstehen die Aluminiumteilchen durch teilweise Zerbröckelung des Krystallitgefüges bei fortschreitender Reaktion. Die Hydroxydbildung selbst verläuft als topochemischer Vorgang ersichtlich auf grösseren Flächenteilen; die gleichzeitige H₂-Entwicklung reisst von Zeit zu Zeit Reaktionsschichten los und schwemmt sie zu Häufchen von Bruchstücken zusammen.

Die frischen Häute lösten sich in 0,05-n. HCl, zeigten also hierin das Verhalten von α -Hydroxyd; in Ammoniak blieb fast von Anfang an ein unlöslicher Anteil von β zurück. Bereits in 2—3 Tagen machten sie die γ -Umwandlung über mikroskopisch gut verfolgbare Zwischenstufen durch: in der ursprünglich homogenen Haut trat wabenartige Aufteilung ein, indem unregelmässig gestaltete, aber gleichmässig verteilte Maschen mit tropfenartigen Verdickungen an den Rändern entstanden. Schliesslich bestand das Ganze aus

¹⁾ Gegen die noch bestehende Möglichkeit, dass es sich um Verunreinigungen, bzw. „Zwischensubstanz“ handelte, sprach, dass Metall von 99,74 und 99,98% Al schätzungsweise die gleiche Menge brauner Teilchen lieferte und unter dem Mikroskop deren Auflösung in NaOH mit H₂-Entwicklung beobachtet werden konnte.

einem Netzwerk grösserer Tröpfchen, aus welchen sich Somatoide entwickelten.

Wegen der chemisch idealen Bildungsbedingungen des Materials versuchten wir, an ihm mit Hilfe von Leitfähigkeits- und Potentialmessungen von Fremdstoffen unbeeinflusste Daten über die Löslichkeit und die Eigenreaktion der Aluminiumhydroxyde zu erhalten.

Hierzu wurde die Reaktion mit dem amalgamierten Metall unter mehrmals bis zur Leitfähigkeit $\kappa = 2,0 \times 10^{-6}$ destilliertem Wasser durchgeführt.

Die Reinigung des Wassers noch weiter zu treiben, hatte keinen Zweck, da bei den Versuchen der Zutritt der Luft nicht ausgeschlossen war; an Wasser in einem gleichartigen Gefäss ohne Hg/Al wurde aber ihr Einfluss kontrolliert.

Die Leitfähigkeit betrug bei Beginn des Versuches

im Kontrollgefäss	$2,02 \times 10^{-6}$
im Reaktionsgefäss	$2,02 \times 10^{-6}$

Sie wurde während der Reaktion dauernd beobachtet und betrug nach 24 h:

im Kontrollgefäss	$3,64 \times 10^{-6}$
im Reaktionsgefäss	$2,16 \times 10^{-6}$

Das Wasser blieb also in letzterem, offenbar infolge der H_2 -Entwicklung, länger rein als in ersterem.

Eine messbare Löslichkeit von Aluminiumhydroxyd wurde demnach nicht gefunden; dies gilt für α, β, γ , da alle drei Formen während der Versuchsdauer auftraten.

Die H^+ -Konzentration der Flüssigkeit veränderte sich während der Reaktion ebenfalls nicht, soweit man das bei der bekannten Schwierigkeit, reines Wasser zu messen, behaupten darf. Wo die Messung gelang, wurden in getrennten Versuchen folgende p_H -Werte erhalten: 7,07; 6,98; 7,15; 7,17 — Zahlen, die so wenig vom Neutralpunkt abweichen, dass auch für Aluminiumhydroxyd im Entstehungszustande nicht auf eine Eigenreaktion geschlossen werden kann.

Dagegen liess sich hier einwandfrei die Ursache der geringen Alkalität feststellen, die der Elektrolyt bei der elektrochemischen Darstellung von Aluminiumhydroxyd in Natriumchloridlösung annimmt: Bei der Einwirkung von amalgamiertem Metall auf 0,25-n. NaCl wurde für die Bildung gleicher Mengen Hydroxyd eine OH^- -Konzentration von gleicher Grössenordnung wie bei jener gefunden ($p_H = 9,2$), welche ebenfalls mit der Umwandlung der frischen Produkte zurückging. Dies beweist, dass die dort gemessene Alkalität nicht, wie anfänglich vermutet wurde, irgendeinem Nebenvorgang an den Elektroden zuzuschreiben ist, sondern ebenso durch eine Austauschreaktion zwischen Hydroxyd und Natriumchlorid veranlasst wird.

Unsere Beobachtungen über das p_H der elektrolytfreien $Al(OH)_3$ -Suspension stimmen mit solchen von *Thiessen*¹⁾ überein, die an $Al(OH)_3$ aus der Reaktion zwischen einer alkoholischen Lösung von Aluminiumäthyl mit Wasser erhalten wurden.

Es wäre von Interesse, auch das sonstige Verhalten an diesem Material zu verfolgen und es mit dem unserer Produkte zu vergleichen.

Die Versuche mit aktiviertem Aluminium waren uns somit zunächst wertvoll, weil sie ein Material lieferten, das der Wechselwirkung mit nicht eigentlich zur Hydroxydbildung gehörenden Stoffarten weitgehend entzogen war und von ihm aus die Eigenart von Produkten, für welche letzteres nicht gilt, erst recht verständlich wurde. Sie zeigen aber zugleich, dass auch bei einer topochemischen Bildung und bei der dadurch bedingten andersartigen Zusammenfassung des micellar-dispersen Materials dieselben Eigenschaften und Umwandlungen beobachtet werden wie bei der Fällung im grösseren Flüssigkeitsvolumen. Hierin liegt ein weiterer Beweis, dass vor allem chemische Grundeigenschaften den Charakter der Aluminiumhydroxydformen bestimmen.

Indessen werden „reine“ oder „einheitliche“ Körper auch hier nicht erhalten: die Folgereaktionen verflechten sich von vornherein mit dem Entstehungsprozess und führen gerade unter den Bedingungen dieser Bildungsreaktion verhältnismässig rasch zu einem Produkt, dessen morphologischer Charakter eben jenen Komplex von Vorgängen gewissermassen als eine Ganzheit festhält, wie sich bei der Beschreibung der Somatoide im dritten Teil noch weiter ergeben wird. *Hahn* trifft einen bezeichnenden Punkt, wenn er auf die schon makroskopisch erkennbare Besonderheit des Reaktionsproduktes aufmerksam macht.

2. Aktivierung von Aluminium bei negativer Polarisation.

Ein anderes Mittel, Reaktion zwischen Aluminium und Wasser zu veranlassen, ergab sich im Anschluss an Versuche, die dem Vorgang des anodischen Angriffs von Aluminium galten, der Grundlage unserer elektrochemischen Darstellungsmethode.

Für diesen bestehen bekanntlich zwei extreme Fälle, zwischen denen sich allerdings Übergänge finden: 1. das Metall verhält sich durchaus aktiv und geht stetig in Lösung, wie dies in Natriumchloridlösung geschieht; 2. es wird bei anodischer Polarisation infolge der Bildung von „Sperrschichten“ sofort passiviert, — ein Verhalten, das bekanntlich für die Gleichrichtung von Wechselstrom ausgenützt wird.

Wir haben uns auch mit diesen Erscheinungen befasst, indem wir von den Untersuchungen von *Günther-Schulze* ausgingen und in Zellen mit Al-Anode und Pt-Kathode mit verschiedenen Elektrolyten arbeiteten, übergehen aber die Versuche an dieser Stelle, weil sie über die Fragen, die wir zunächst im Auge hatten, nichts Unmittelbares ausagten. Dagegen hat der Gegenstand, auf den sie übergriffen, als Spezialfall eines „gestaltmässigen“ topochemischen Vorgangskomplexes gerade für die von uns angestrebte allgemeine Betrachtungsweise hohes Interesse. Dies gilt besonders im Hinblick auf die Beschreibung, die *W. J. Müller*²⁾ neuerdings von der Gesetzmässigkeit anodischer

¹⁾ l. c.

²⁾ Z. El. Ch. **36**, 679 (1930).

Passivierungsvorgänge in seiner Theorie der „Bedeckungspolarisation“ gegeben hat. Infolgedessen möchten wir auf die Sperrprozesse in Zellen mit Al-Anoden später zurückkommen.

Die Umkehrung der Schaltung in dem Sinne, dass Aluminium Kathode wird, gibt eine Anordnung, in welcher die Bildung von $\text{Al}(\text{OH})_3$ im rein wässrigen Medium erzielbar und zugleich eine charakteristische Vorgangsfolge und -verflechtung beobachtbar ist.

Wir benutzten wieder Wasser von $\alpha = 2 \times 10^{-6}$; die Aluminium-Kathode wurde mit Natronlauge angeätzt, gründlich gespült und mit 72 Volt polarisiert. Sofort wurde ein Sprühregen von Wasserstoffbläschen von der Kathode abgestossen, und auf der Wasseroberfläche in ihrer Nähe sammelte sich ein Schaum von Hydroxyd, der in 0,05-n. NH_3 löslich war. Nach 4—5 h war auf dem Aluminiumblech ein glasklarer Überzug von Hydroxyd vorhanden, der abgespritzt sich nur noch etwa zur Hälfte in Ammoniak löste. — Nach 16 h waren dort, wo der Wasserspiegel das Aluminium berührte, zentimeterlange, gegen die Anode gerichtete glasig klare Streifen, auf der ganzen Kathode etwas kürzere Kegel von Hydroxyd zu beobachten; Kanäle in der Schicht zeigten den Weg an, den sich die abgestossenen Wasserstoffbläschen gebahnt hatten. Auch auf den Boden war Hydroxyd abgeflossen; es bestand, ebenso wie die Kegel auf dem Metall, aus γ mit grösseren Somatoiden in spezieller Ausbildungsart (s. dritter Teil) inmitten von ziemlich viel β -Material.

Trotz der Verwendung von reinstem Wasser war in der Nähe der Kathode eine schwache, mit Phenolphthalein erkennbare Alkalität festzustellen, die beim Umrühren verschwand. Sie verstärkte sich mit der Vergrösserung des Elektrodenabstandes und auch, wenn ein gut gereinigtes Pergament-Diaphragma zwischen den Elektroden angebracht wurde. Ihr Auftreten ist offenbar durch doch noch vorhandene Spuren von Elektrolyten (aus dem Glase?) verursacht, deren Kationen im Potentialgefälle zur Kathode gelangen. Hierdurch verstärkt sich ihre Wirkung auf die Reaktion zwischen Aluminium und Wasser beträchtlich, da diese als topochemischer Prozess verläuft und bei solchen der Einfluss von Fremdstoffen erfahrungsgemäss besonders gross ist. Sie äussert sich einmal darin, dass die Menge gelösten Aluminiummetalls 120 bis 170% derjenigen betrug, die nach der Messung im Silber-Coulombmeter zu erwarten gewesen wäre, wenn es sich um einen eigentlichen elektrochemischen Lösungsprozess gehandelt hätte, anderseits in der raschen γ -Umwandlung des gebildeten Hydroxyds.

Die Versuche im starken Spannungsgefälle und mit Diaphragmen waren ursprünglich angestellt worden, um zu prüfen, ob etwa Aluminium als molekular gelöstes α -Hydroxyd, in welchem nach den ersten Potentialmessungen eine Säure vermutet wurde, in Lösung gehen und dann erst nach der Umwandlung in β zur Kathode zurückkehren könne.

In Wirklichkeit ist der Reaktionsverlauf folgender:

Am Aluminium entstehen neben α -Hydroxyd Wasserstoffbläschen, die, wie dies *Coehn*¹⁾ beschrieben hat, selbst eine negative Ladung tragen und, teilweise mit α -Hydroxyd beladen, von dem negativ polarisierten Metall abgestossen werden. Hierdurch wird der Fortgang der Reaktion ermöglicht, das Metall reaktionsfähig gehalten. Beim Aufsteigen der hydroxyd-umhüllten Blasen tritt die β -Umwandlung unter Auspressung des Gases ein und der $\{\alpha/\beta\}$ Mischkörper kehrt gemäss seiner Eigenladung (vgl. IV, C, 2, e) in Gestalt von Tröpfchen zur Kathode zurück, wo weiterhin die γ -Bildung erfolgt²⁾.

Als Ergebnis der Versuche kann daher folgendes festgehalten werden: Aluminium wird gegenüber Wasser aktiviert, wenn es negativ polarisiert wird. Diese „elektrische Aktivierung“ beruht aber nur auf einer elektrostatischen Abstossung von hydroxyd-beladenen Gasnebeln, kaum auf einer Veränderung der Elektronenkonzentration im Metall gemäss der Theorie von *Smits*, an die gedacht werden konnte; Lösung von Aluminium zu molekularem Hydroxyd tritt nicht ein. Fremdstoffspuren im Elektrolyten können auch bei diesem Elektrodenvorgang, ähnlich wie bei Metallabscheidungen, einen bedeutenden Einfluss ausüben, speziell auf die Hydroxyd-Umwandlung, und zwar infolge der lokalisierten Alkalibildung.

VI. Darstellung von Aluminiumhydroxyd nach anderen Verfahren.

A. Fällung von Aluminiumsalzlösungen.

Die im ersten Teil behandelten Produkte der elektrochemischen Darstellung liessen sich, wie früher gesagt, im grossen und ganzen in Parallele zu den Präparaten von *Willstätter* und *Kraut* bringen, die als Erzeugnisse eines gut durchgearbeiteten Verfahrens zur Herstellung grösserer Mengen zum Vergleich aufforderten; in verschiedenen Punkten aber fehlte die Übereinstimmung und zeigten sich sogar schwer verständliche Widersprüche. Es war möglich, dass sich hier nur die Art der Reaktion auswirkte, doch auch, dass schon die „diachrone“ Bildungsweise sowie die geringere Konzentration der Gelsuspensionen bei unserem Verfahren die Abweichungen bedingten.

Infolgedessen stellten wir Versuche über Fällung von Aluminiumsalzlösungen mit Ammoniak und Alkali an, bei denen wir einerseits die Menge gefällten Hydroxyds in der Volumeneinheit ebenso niedrig hielten wie bei unseren elektrolytischen Normalpräparaten, anderseits die präparativen Vorschriften von *W.* und *Kr.*, die mit sehr viel konzentrierteren Systemen arbeiten, befolgten.

¹⁾ Z. El. Ch. **29**, 1, 306 (1923).

²⁾ Ein ähnliches Verhalten hydroxydbeladener Gasbläschen wurde schon früher bei der ultramikroskopischen Untersuchung von Elektrodenvorgängen, z. B. in verdünnten Cu-(II)-Lösungen, beobachtet. Z. El. Ch. **30**, 164 (1924).

Für die Charakterisierung der Produkte benutzten wir nach Möglichkeit dieselben Merkmale und Methoden wie früher, mussten uns aber teilweise mit einfacheren Feststellungen begnügen, da namentlich die kolloidchemischen Eigenschaften der Grundformen sich mit der speziellen Darstellungsart stark verschieben können.

1. Fällung in verdünnten Salzlösungen.

Wir gingen von sorgfältig eingestellten Aluminiumchlorid- und Alaunlösungen (NH_4^+ und K^+) aus und fällten mit Ammoniak bzw. Natronlauge bei 20 und 60° in solchen Verhältnissen, dass die Suspension soviel Aluminium enthielten wie bei der elektrolytischen Normaldarstellung ($\sim 0,1 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$).

Beim Vermischen genau äquivalenter Mengen Aluminiumsalz und Lauge reagierte die Suspension stets deutlich alkalisch, obwohl das Gegenteil zu erwarten gewesen wäre; die Konzentration an freiem OH' variierte mit der Temperatur sowie der Art des Aluminiumsalzes und der Base. Der Effekt hat offenbar die gleiche Ursache wie das Auftreten der Alkalität bei der elektrochemischen Fällung und der Einwirkung von amalgamiertem Aluminium auf Natriumchloridlösungen: Frisches Aluminiumhydroxyd reagiert mit Neutralsalzen unter Anionenaustausch. Da in jeder Reihe die Flüssigkeit während und nach der Niederschlagsbildung bei einem Präparat neutral, bei anderen sauer oder basisch sein sollte, wurde in einer Probe Fällungsmittel bis zur genau neutralen Reaktion zugesetzt und anhand der ermittelten Zahlen das Verhältnis Salzlösung zu Lauge so bemessen, dass nach Verdünnung auf 100 cm^3 der Zustand in der Suspension gemäss dem Schema

$$-0,05\text{-n.}, -0,005\text{-n.} \mid \text{neutral} \mid +0,005\text{-n.}, +0,05\text{-n.}$$

wechselte, wenn $-0,05\text{-n.}$ usw einen Unterschuss, $+0,05\text{-n.}$ usw einen Überschuss an Base in dem entsprechenden Betrage bedeutet.

Die Reihen wurden über zwei Monate beobachtet; Parallelversuche verhielten sich ganz gleich. Anfangs wurden täglich, später in längeren Pausen Proben entnommen und die Niederschläge in ihrer Bildungsflüssigkeit vor allem auf ihr Verhalten gegen $0,05\text{-n. HCl}$ geprüft. Die Behandlung mit verdünnter Salzsäure ergibt die folgende analytische Gruppierung:

a) Es löst sich alles klar auf: Kein γ . Aus der Flüssigkeit lässt sich unmittelbar nach dem Lösen alles mit Sulfationen koagulieren: nur β ;

oder es lässt sich nichts koagulieren: nur α ;

oder es lässt sich ein Teil koagulieren und aus der abgeheberten klaren Lösung mit Ammoniak noch Hydroxyd fällen: α und β .

b) Zugabe von Salzsäure liefert ein trübes Sol: γ ; ein etwa noch vorhandener Gehalt an β kann an verschiedenen Merkmalen (Färbung mit Alizarin, Filtration usw.) erkannt werden.

Die Beobachtung von Sedimentationsgeschwindigkeit und Endvolumen lieferte höchstens für das Stadium der γ -, nicht der β -Umwandlung ein bequemes Vergleichsmittel; ganz eindeutig aber im Zusammenhang mit den chemischen Verhältnissen waren auch für letzteres die Variationen und zeitlichen Änderungen im Aussehen der Gele.

Auf das Wichtigste beschränkt, wurde folgendes beobachtet:

1. Aus Chloridlösung entstand bei 20° mit Ammoniak bei basischer Reaktion der Flüssigkeit in 0,05-n. HCl leicht lösliches α -Hydroxyd; es ging in 1—2 Tagen in ein zum klaren Sol peptisierbares Produkt $\{\alpha/\beta\}$ über, das von $\text{SO}_4^{''}$ gefällt wurde; nach längerer Zeit bildete sich disperse γ ohne erkennbare Somatoide, bei steigendem Alkaliüberschuss mit zunehmender Geschwindigkeit.

Das Verhalten war danach im ganzen das der elektrolytischen Produkte, dagegen entsprach das Aussehen der frischen Fällungen mit einem deutlichen Stich ins Gelbe mehr demjenigen der Präparate von W. und Kr. (s. u.); der gelbliche Farbton ging abgeschwächt auch auf β und γ über. — Das neutrale Präparat zeigte nach beiden Richtungen starke Abweichungen: Es war direkt nach der Fällung gelblich-weiss, löste sich nur etwa zur Hälfte in 0,05-n. HCl, machte aber vom 2. Tage an die normalen Veränderungen durch, wobei das Gelvolumen auffällig um einen kleinen, aber bei Wiederholung des Versuchs immer gleichen Betrag stieg. — In der schwach sauren Flüssigkeit war das Gel noch stärker gelblich, schleimig und unter dem Mikroskop „körnig“. Ein Teil war sofort nach der Fällung noch löslich in 0,05-n. HCl, nach 2 Tagen nicht mehr; eine weitere Veränderung trat nicht ein.

Alle diese Eigenschaften besonders die gelbliche Farbe, haben sich nach und nach als ziemlich scharfe Kennzeichen schon für einen kleinen Gehalt an basischem Salz in Hydroxydgelten herausgestellt. Tatsächlich liess sich in zentrifugierten, bis zum völligen Verschwinden der Cl' -Reaktion im Waschwasser gereinigten Präparaten immer ein erheblicher Cl' -Gehalt nachweisen.

Das Produkt in stärker saurer Flüssigkeit war zuerst in 0,05-n. HCl löslich, ging aber in 4 Tagen von selbst über ein trübes in ein wasserklares Sol über, aus welchem der grösste Teil mit verdünnter Schwefelsäure, der Rest mit Ammoniak ausfiel.

Die bei 60° gefällten Niederschläge gaben bei saurem Medium im wesentlichen das gleiche Bild wie bei 20°. In den basischen Flüssigkeiten aber fand die Umwandlung von α zu β erheblich rascher, die von β zu γ gleich schnell statt. Das neutrale Präparat ging langsam aus vollständig löslichem α in β über und wurde erst nach langer Zeit durch γ -Bildung etwas kreidig. Die α -Körper waren

deutlich weniger gelb, die β -Gele fast farblos durchsichtig. Die Unterschiede gegenüber der Fällung bei 20° weisen darauf hin, dass die erhöhte Temperatur der Bildung basischen Salzes entgegenwirkt. Das bedingt nicht nur das veränderte Aussehen der α -Produkte, sondern befördert auch ihre Umwandlung, die nach zahlreichen sonstigen Beobachtungen durch Gehalte an basischem Salz stark verzögert wird.

2. Die Fällungen aus Alaunlösung bei 20° wiesen unter sonst gleichen Verhältnissen im allgemeinen die gleichen Eigentümlichkeiten namentlich hinsichtlich der β - und γ -Umwandlung, im einzelnen und feineren aber recht bezeichnende Unterschiede auf.

Nach der gelblichen Farbe und schleimigen Beschaffenheit der Gele waren basische Salze vorhanden, doch lösten sich die frischen Niederschläge restlos in 0,05-n. HCl, diejenigen in überschüssiger Alaunlösung noch nach einem Jahr. Die nachträgliche Volumenvermehrung in neutraler Flüssigkeit war auch hier zu beobachten; dagegen waren natürlich die Kolloidisierung der β -Gele mit Salzsäure und die spontane Peptisierung in der +0,05-n. Lösung durch die von vornherein anwesenden $\text{SO}_4^{''}$ -ionen unterdrückt.

Die bei 60° gefällten Gele waren wieder weniger gelblich; Volumenvermehrung beim Stehen trat nicht ein. Die Bildung basischer Salze wird also auch hier eingeschränkt, wenn auch nicht aufgehoben.

3. Vergleicht man die Fällungen aus Chlorid- und Sulfatlösungen im ganzen, so zeigt sich, dass Differenzen vor allem beim α -Hydroxyd bestehen, die zwar in die Umwandlungsvorgänge hinein fortwirken, aber sich in deren Produkten doch stark abschwächen. Vom Unterschiede im lyotropen Effekt der Cl' - und $\text{SO}_4^{''}$ -ionen abgesehen liegt ihre Ursache wohl hauptsächlich in der verschiedenen Leichtigkeit, mit der basische Salze entstehen können. Die schliesslich zu solchen führende Reaktion greift in die Hydroxydbildung zuerst nur in Gestalt einer Austauschadsorption ein, wie bei der elektrolytischen Darstellung; sie macht sich aber um so stärker geltend, je grösser die Konzentration an Fremdsalz bzw. der Überschuss an Aluminiumsalz in der Bildungsflüssigkeit ist, und hängt auch von der Natur der Anionen bzw. der basischen Salze selbst, deren Bildung in Frage kommt, ab.

Chloride veranlassen „körnige“ Unterteilung und Volumenverringerung der Gelmasse, wahrscheinlich weil die basischen Chloride weniger löslich und ordnungsfähiger sind; Sulfatprodukte behalten Struktur und Volumen reiner Hydroxyde bei und erscheinen eigentlich nur als „geschützte“ α -Gele, deren sonst rasche Umwandlung durch $\text{SO}_4^{''}$ -Adsorption aufgehalten wird.

In dem Masse als α zu β und γ wird und damit Adsorptions- und Bindevermögen zurückgehen, wird den auf die eine oder andere

Art der Hydroxymasse einverleibten anionenhaltigen Bestandteilen ihre durch die Festlegung im Gel zunächst verlorene Reaktionsfähigkeit wiedergegeben: vor allem tritt Hydrolyse der basischen Salze ein und hierdurch die Volumenvermehrung der Gele infolge der Rückbildung von Hydroxyd. Andererseits wird die eigene Umwandlungsfähigkeit von α -Hydroxyd ausgelöst, wenn basisches Salz durch Hydrolyse entfernt wird.

Recht gut trat dieser Zusammenhang bei Versuchen hervor, welche die Ursache für das uns neue Auftreten der gelbstichigen, schleimigen Gele aufklären sollten. Da für möglich gehalten wurde, dass Ammoniak bzw. Ammoniumsalze dafür verantwortlich seien, wurden in analoger Weise wie mit Ammoniak Fällungen mit Natronlauge in Aluminiumchlorid- und Kaliumalaunlösung bei 20° vorgenommen und beobachtet.

Die Niederschläge (1) in schwach basischer (+ 0,005-n.), (2) in neutraler, (3) in schwach saurer (— 0,005-n.) Flüssigkeit waren zunächst sämtlich gelblichweiss und löslich in 0,05-n. HCl; (2) machte in 2 Monaten eine teilweise Umwandlung durch; (3) blieb ganz unverändert. Dagegen ging (1) in 24 h unter Volumenvermehrung in bläulich-flockiges Gel mit kleinem β -Gehalt über; in 3 Tagen war die Umbildung zu β vollzogen, nach 8 Tagen hatte γ -Bildung eingesetzt. In einer sichtbar abgesetzten Vorstufe wurde also das zuerst vorhandene basische Salz entfernt und danach entsprachen die Körper in Aussehen und Verhalten auch zeitlich genau den elektrolytischen Normalprodukten.

Der Fall gibt ein gutes Beispiel „gestaltmässigen“ Verhaltens: die Eigenschaften der Teile eines komplexen Gebildes tragen sich gegenseitig; Veränderung des einen Teils zieht die des anderen nach sich.

Vom Mechanismus dieses Ineinandergreifens wird man sich in erster Annäherung die Vorstellung machen dürfen, dass an den Oberflächen kleinerer oder grösserer Gelteile (Mizellen oder Flocken) Reaktion mit Anionen der Flüssigkeit stattfindet, die von blosser Austauschadsorption bis zu tiefergreifender Bildung basischer Salze steigerungsfähig ist. Hierdurch entstehen abgegrenzte Reaktionssysteme, innerhalb deren die in der beschriebenen Weise gegenseitig sich bestimmenden Vorgänge ablaufen.

Eine solche Aufteilung der Gelmasse in kleine Reaktionsräume sichert den auffallend gleichartigen und reproduzierbaren Verlauf der spontanen Umwandlungsprozesse und verzögert ihn zugleich für das Gesamtsystem. Das Prinzip, das sich hier in chemischen Erscheinungen bemerkbar macht, wird in den Gestaltungsvorgängen der Somatoide noch ausgeprägter zutage treten. Wir glauben, dass es in sehr vielen Fällen genetischer Stoffbildung von beträchtlicher Bedeutung ist, besonders dort, wo eben

das Charakteristische der Vorgänge in der Verbindung chemischer und morphologischer Momente liegt.

Trotz ihres qualitativen Charakters haben so die hier besprochenen Versuche wertvolle Aufschlüsse gegeben, nachdem einmal durch die Bearbeitung der elektrolytischen Normalpräparate Grundlagen der Beurteilung gewonnen waren. Nochmals kurz zusammengefasst zeigen sie, dass zwar an den in Salzlösungen gefällten Hydroxydsuspensionen bei vergleichbarer Konzentration bezeichnende Eigentümlichkeiten auftreten, die bei jenen fehlen und durch die Begleitumstände ihrer Bildung, speziell Art und Konzentration der anwesenden Anionen, verursacht sind, dass aber für die typischen Produkte die gleichen allgemeinen Beziehungen bestehen, die in der chemischen und morphologischen Unterscheidung von α -, β -, γ -Formen ihren Ausdruck finden.

Gemeinsames und Unterscheidendes bei den auf verschiedene Art gewonnenen Gelen trat besonders auch im Verhalten gegen Ammoniak hervor.

Für das elektrolytische α -Gel war die Leichtlöslichkeit in verdünntem Ammoniak charakteristisch; ein frischer Niederschlag aus Aluminiumsalzlösung löst sich sehr viel schwerer. Wir führen eine Versuchsreihe, die das für einen solchen zeigt, hier an, weil sie zugleich gewisse Differenzierungen vor Augen stellt, die auch hinsichtlich der früher behandelten synäretischen Prozesse hervortreten und dort angeführte Erfahrungen ergänzen.

Gleiche Mengen eines durch Zentrifugieren rasch gereinigten Fällungsproduktes mit kleinem β -Gehalt wurden in

1. 1,5-n. 2. n. 3. 0,5-n. 4. 0,25-n. 5. 0,125-n. NH_3

gebracht; die verwendete Ammoniakmenge hätte in allen Fällen zur Bildung von löslichem Aluminat genügen können. Nach 2 h wurden in gradierten Röhren folgende Verhältnisse beobachtet:

	1.	2.	3.	4.	5.
Volumen des Sediments: vollst. Lösung		ca. 0,5	0,7—0,8	2,5	3,5 cm^3
Aussehen:		vollkommen glasig, dicht		bläulich-weiss, flockig, locker	

Nach einem Tag waren die Sedimente 4 und 5 von oben bis unten kreidig, die Wände oberhalb des Gels mit weissem Niederschlag aus der Lösung bedeckt (γ). Am nächsten, und noch ausgeprägter an den folgenden Tagen, war auch in 2. und 3. γ -Bildung in dünner kreidiger Schicht über dem glasklaren Pfropfen zu bemerken, der keine weitere Veränderung folgte. In 1. trat erst nach 8 Tagen γ -Bildung als kreidiger Beschlag an den Wänden auf. 2.—4. unterschieden sich auch durch die Grösse der im γ -Material erkennbaren Individuen: diese waren in 4. und 5. mikroskopisch grade noch sichtbar und eingebettet in viel β , in den Decken von 2. und 3. beträchtlich grösser; Bettmaterial (β) war hier nicht sichtbar, sondern verriet sich erst beim Versetzen mit 0,05-n. HCl , wodurch die Teilchen sich trennten und in Bewegung gerieten.

In diesen Veränderungen kommt zutage, dass Ammoniak, abgesehen von seiner lösenden Wirkung, mit wachsender Konzentration

die β -Bildung beschleunigt und dadurch die synärétische Absonderung von α -reichem $\{\alpha/\beta\}$ -Mischprodukt aus der sich einheitlich zusammenschliessenden β -Masse befördert: Aus dem flocken- oder tropfenartig unterteilten $\{\alpha/\beta\}$ -Material entwickeln sich die grösseren Somatoide; bei geringerer Ammoniakkonzentration kommt es nur in kleinen Raumbezirken im Inneren der ganzen Gelmasse zu einer solchen Trennung und es entsteht ein disperses γ mit kleinen, aber noch sichtbaren Teilkörpern.

Die Erscheinungen und Vorgänge stimmen grundsätzlich mit denen überein, die für elektrolytisches Material früher beschrieben wurden; reproduzierbar verschieden sind aber — abgesehen von der zu ihrer Auslösung nötigen Stärke des Agens — Ausmass, Entwicklungszeit und Aufeinanderfolge der Teilprozesse und schliesslich die Art, wie sie sich zu einem Ganzen zusammenfügen, das sich morphologisch ausprägt.

Allgemeiner betrachtet, bedeutet diese Verschiedenheit die Individualisierung eines Vorgangskomplexes, der in beiden Fällen zwar die gleichen Teilvorgänge vereinigt, aber in jedem seine Besonderheiten hat. Die Wurzeln dafür liegen in feinen Unterschieden des Ausgangsmaterials, die sich erst im Reaktionsablauf und seinen Produkten auswirken, sozusagen zur Beobachtbarkeit „entwickelt“ werden. Jene Unterschiede selbst gehen aus den speziellen Bildungsbedingungen der Niederschläge hervor. Da letzteren nach chemischen Merkmalen die gleiche Substanz („ α “-Hydroxyd) zugrunde gelegt werden kann, sind es Verschiedenheiten in deren Zustand, die in denen der Vorgänge und Produkte fortwirken, verursacht durch Umstände, deren Art und Bedeutung im Vorausgehenden gekennzeichnet wurden.

Einfluss der Kationen der Neutralsalze bei der elektrolytischen Darstellung¹⁾. — Wir führen an dieser Stelle noch eine Reihe von Versuchen an, die den vorstehenden Bemerkungen eine weitere Begründung geben. Ihr ursprünglicher Zweck war, festzustellen, wie sich etwa der lyotrope Charakter der Kationen des Darstellungselektrolyten, die nach dem Reaktionsschema am Bildungsvorgang nicht unmittelbar beteiligt sind, in der Beschaffenheit des erzeugten Hydroxyds auswirkt.

Bekanntlich beeinflussen die Kationen in Parallele zu ihrer Hydratisierbarkeit die Grenzflächenspannung des Wassers in der Reihenfolge $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+$. Nach den Beobachtungen über die Beschleunigung der Umwandlung von α -Hydroxyd durch wasserentziehende und oberflächenaktive Stoffe schien möglich, dass die Abstufung der lyotropen Reihe sich auf eine so empfind-

¹⁾ Versuche von L. Sprenger.

liche Substanz wie das entstehende Aluminiumhydroxyd übertragen werde.

Unter möglichst gleichen Bedingungen wurde Aluminiumhydroxyd in 0,25-n. LiCl-, NaCl-, KCl-, RbCl-Lösung dargestellt und durch Beobachtung seines Verhaltens bei der Sedimentation, seiner Reaktionsfähigkeit und seiner Umwandlungsprozesse verglichen; zugleich wurde das p_H der Bildungsflüssigkeit bestimmt.

Der erwartete Effekt auf den mizellaren Bau des Produktes, der selbst bei sehr geringen Änderungen durch die Sedimentation erkennbar zu sein pflegt, trat nicht unmittelbar zu tage, doch machte sich eine Abstufung in der Wirkung der Kationen sehr deutlich im nachträglichen Verhalten geltend.

Den Fall des Li-Ions freilich schied eine grobe Komplikation von vornherein aus: in Lithiumchloridlösung entstand eine weisse, undurchsichtige, rasch in grossen Flocken zu einem dichten Produkt sedimentierende Suspension, die in verdünnter Salzsäure und in verdünnter Natronlauge unlöslich war, Li⁺ und Cl⁻ neben Al⁺⁺⁺ enthielt und wahrscheinlich eine Mischung von Lithiumaluminat und basischem Salz darstellte. Die Flüssigkeit hatte nach beendeter Reaktion das p_H 6,96, war also praktisch neutral.

Die frischen Produkte aus NaCl-, KCl-, RbCl-Lösung zeigten im Aussehen, bei der Sedimentation und im Verhalten gegen Reagentien keinen merklichen Unterschied. Dagegen gab die Messung der Bildungsflüssigkeit

für	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺
p_H	= 9,19—9,34	9,55	9,92—10,16;

dies aber bedeutet eine zunehmende Austauschadsorption für Cl⁻, also wachsende Reaktionsfähigkeit des Hydroxyds.

Als weitere Folge hiervon war eine geringe aber zunehmende Menge von Al⁺⁺⁺ im Elektrolyten gelöst, die mit Ammoniumchlorid gefällt wurde. Desgleichen war die Umwandlung zu β in dieser Reihenfolge sichtlich beschleunigt, und noch ausgesprochener die zu γ : In Rubidiumchlorid war β nur kurze Zeit getrennt beobachtbar; die γ -Bildung begann in Natriumchlorid nach 3—4 Tagen, in Kaliumchlorid nach 2 Tagen, in Rubidiumchlorid war nach 15 h eine Trennung der Suspension in zwei Teile, glasiges β und ein weisses γ -Sediment eingetreten. Die Sedimentationsgeschwindigkeit für γ war bei Na⁺ < K⁺ \leq Rb⁺, das Sedimentationsvolumen bei Na⁺ > K⁺ \geq Rb⁺.

Man darf hieraus nach den Erfahrungen an „homologen“ und „substituierten“ Bildungsformen rückwärts schliessen, dass auch schon α - und β -Hydroxyd in den verschiedenen Elektrolyten sich differenzieren, wie es den im verschiedenen OH'-Gehalt der Lösungen zum Ausdruck kommenden Unterschiede im Adsorptions- bzw. Reaktionsvermögen entspricht.

Von einer eingehenderen Untersuchung der ausgewaschenen Produkte haben wir abgesehen, um die Versuche nicht allzuweit auszudehnen, doch kommt schon in der beschriebenen Durchführung deutlich zum Vorschein, wie die Vorgänge und Produkte durch die realen Bedingungen einer Reaktion reproduzierbare individuelle Abweichungen zeigen: Die Hydroxyde aus den verschiedenen Neutralsalzlösungen sind dasselbe und doch nicht dasselbe, wenn man es banal nach dem Gefühl des experimentierenden Chemikers ausdrückt. —

Die hier berührten Differenzierungen chemisch gleichartiger Produkte schliessen sich denen an, die an elektrolytischen Präparaten durch Erzeugung mit verschiedener Stromdichte hervorgerufen werden. Es scheint uns wichtig, derartige scheinbar recht nebensächliche und spezielle Beispiele einer Individualisierung der genetischen Stoffbildung zu analysieren und hervorzuheben, einerseits um sie der modellmässigen Verwertung zugänglich zu machen, anderseits um die gemeinsamen Prinzipien in ihnen zu erkennen.

Charakteristisch ist hier, wie in der Natur, die Verbindung eines weiten Spielraums für individuelles Verhalten mit einer über zahlreiche Zwischenglieder zurückgreifenden Gebundenheit der Erscheinungen an bestimmte Voraussetzungen. Bei unserem Falle sind letztere für eine ganze Folge von Umwandlungsvorgängen in der chemischen und morphologischen Beschaffenheit eines Ausgangskörpers gegeben, der zu dem, was er eigentlich ist, selbst erst geworden ist.

2. Fällung in Aluminiumsalzlösungen mittlerer Konzentration.

Die vorstehend beschriebenen Versuche sollten ein Bindeglied zwischen unserem elektrochemischen Verfahren und den eigentlich präparativen Methoden, für welche speziell die Arbeitsweise von *Willstätter* eine gewisse Norm geschaffen hat, sein und damit eine Grundlage für deren Beurteilung abgeben.

Wir stellten α -Präparate genau nach der Vorschrift von *W.* und *Kr.*¹⁾ her, arbeiteten aber mit dem fünften Teil der dort angegebenen Mengen.

Die Vorschrift lautet: „100 cm³ 10-proz. Ammoniak werden in 600 cm³ Wasser von 63°, das 22 g Aluminiumsulfat enthält, eingegossen und rasch auf 58° gebracht. Dazu gibt man unter starkem Rühren mit der Turbine auf einmal 150 cm³ einer 58° warmen Lösung von 76,7 g Ammoniak-Alaun, wobei die Temperatur auf 61° steigt. Man lässt sie nicht unter 58° sinken und trennt 10 Minuten nach Beginn der Fällung in einer schnell auslaufenden Zentrifuge den Niederschlag möglichst rasch von der Mutterlauge ab. Er wird fünfmal mit der Zentrifuge nachgewaschen, wobei man das Gel in

¹⁾ Speziell 7. Mitt. B. 58, 2451 (1925).

eine Flasche überspült und mit je 1,5 l Wasser durchschüttelt. Zum ersten Waschwasser fügen wir 1,25 g Ammoniak hinzu, zum zweiten doppelt so viel. Beim sechsten Zentrifugieren bleibt die überstehende Flüssigkeit trüb, der Niederschlag enthält dann nur noch Spuren von Sulfat. Jede der Nachbehandlungen mit Ammoniak dauerte 17 Minuten, die ganze Operation vom Beginn der Fällung bis zum Ende des Waschens und zur Acetontrocknung $2\frac{1}{4}$ h.“

Die Konzentration von Al^{+++} in der Suspension war etwa zehnmal so gross wie bei den Versuchen im vorigen Abschnitt, der Überschuss des Fällungsmittels entsprach 0,125-n. Ammoniak. — Das Gel war nach der Fällung milchig, gelblich weiss, schleimig, — ganz wie *W.* und *Kr.* es beschreiben. Beim fünften Zentrifugieren war das Waschwasser frei von Sulfationen, im Niederschlag aber, der sich glatt in 0,1-n. HCl , nicht aber in Ammoniak löste, konnten noch beträchtliche Mengen davon nachgewiesen werden. Das Präparat wurde daher nicht analysiert, sondern ein zweites hergestellt, für welches das Gel zwischen den Zentrifugierungen noch gründlicher mit den vorgeschriebenen Ammoniaklösungen durchgeschüttelt wurde. Es enthielt dann nur noch Spuren von SO_4^{--} . Aussehen und chemische Eigenschaften waren gleich wie beim ersten Versuch: Es war glatt in Salzsäure, nicht merklich in Ammoniak löslich; die Analyse nach der Acetontrocknung gab 3,58 Mol $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Das erste Produkt wurde zu folgenden Versuchen verwendet:

(1) Ein Teil wurde im Messzylinder unter Wasser gesetzt. Schon nach 3 h trat lebhaft Gasblasenentwicklung ein, — das aus dem ersten Teil bekannte Anzeichen, dass β -Bildung stark eingesetzt hat; am folgenden Tage sass das ganze Gel als glasiger, von Blasen durchsetzter Pfropfen an der Oberfläche. Die Behandlung mit 0,05-n. HCl zeigte überwiegenden β -Gehalt an.

(2) Ein gleicher Teil wurde mit 0,1-n. NH_3 stehen gelassen. Andern Tags war γ -Bildung mit grossen Somatoiden durch die ganze Masse eingetreten; weiterhin sank diese zu einem kleinen Häufchen kreidigen Pulvers zusammen. Die Analyse gab 2,83 Mol $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, doch war in dem Produkt noch reichlich SO_4^{--} nachweisbar.

(3) Zwei weitere Proben (a und b) wurden, als die β -Umwandlung schon ziemliche Fortschritte gemacht hatte, der „Mineralisierung“ nach *W.* und *Kr.*'s Vorschrift unterworfen, d. h. mit 10-proz. NH_3 24 h in einer Druckflasche auf 100° erhitzt, und zwar (a) unmittelbar, (b) nachdem es zuvor unter Wasser erhitzt worden war. (a) war nach der Behandlung mit NH_3 weisslich; mikroskopisch konnten grosse Somatoide, in viel β -Material eingelagert, festgestellt werden. (b) war nach derselben Behandlung ganz glasig, ohne eine Spur von γ ; auch bei monatelangem Stehen, erst unter 10° , dann unter 0,1-n. NH_3 , veränderte es sich nicht. Acetontrocken enthielt es 2,01 Mol $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Diese Versuche zeigen, dass das α -Hydroxyd nach dem Rezept von *W.* und *Kr.*, verglichen mit dem Primärprodukt aus der elektrochemischen Darstellung, schon etwas geringere Reaktionsfähigkeit besitzt, dass beide aber nach Eigenschaften und Entwicklungsmöglichkeiten im wesentlichen identisch sind, oder besser gesagt, dem gleichen Typus angehören. Nach dem Verhalten unseres α bei 60° , der Fällungstemperatur bei *W.* und *Kr.*, war uns das nicht sicher und sogar unwahrscheinlich erschienen.

Die Versuche im vorigen Abschnitt geben den Schlüssel zur Aufklärung des scheinbaren Widerspruchs. Die erste Fällung nach *W.* und *Kr.* muss nach der Zusammensetzung der Bildungsflüssigkeit viel SO_4'' -ionen enthalten, wie Aussehen und Analysendaten bestätigen. Wenn sie nicht überhaupt eher als disperses basisches Sulfat, denn als Hydroxyd anzusprechen ist, so ist in ihr das Hydroxydgel zum mindesten durch den beträchtlichen Gehalt an SO_4'' vor der β -Umwandlung „geschützt“. Beim Auswaschen des Niederschlags mit Ammoniak in der Kälte wird der SO_4'' -Gehalt entfernt; das heisst nichts anderes, als dass die Behandlung in der Hauptsache auf eine topochemische Umsetzung von dispersem, basischem Sulfat oder von SO_4'' -ionen „geschütztem“ Hydroxyd hinauskommt und damit das schliesslich erhaltene Hydroxyd eine den Sulfatkörpern „substituierte Bildungsform“ im früher bezeichneten Sinne wird. Jedenfalls entsteht das Hydroxyd vom α -Typus erst in dieser Stufe des Darstellungsverfahrens.

Sein eigentlicher Bildungsvorgang tritt dadurch in Beziehung zu der pseudomorphen Hydroxydbildung aus krystallisierten Salzen, auf die im folgenden Abschnitt noch kurz einzugehen ist.

Lässt man eine unvollständig ausgewaschene Fällung in nicht wenigstens schwach alkalischer Flüssigkeit stehen, so bildet sich allmählich pulveriges, basisches Salz. Dabei kann sich ein Prozess vollziehen, der äusserlich und hinsichtlich der Struktur des Gels der γ -Bildung aus α -Hydroxyd analog ist. Einige γ -Präparate von *W.* und *Kr.* enthielten sehr wahrscheinlich basisches Salz in dieser Form, da sie durch Alterung in der Entstehungsflüssigkeit gewonnen waren; die auffallenden Verschiedenheiten in den analytischen Daten gerade bei diesen Präparaten würden sich damit erklären.

3. Aluminiumhydroxydfällung in höchstmöglicher Konzentration. Pseudomorphe Umbildung von Ammoniumalaun.

Vor längerer Zeit¹⁾ wurde die Erzeugung von Aluminiumhydroxyd durch unmittelbare Umsetzung krystallisierter Verbindungen als ein erstes Beispiel für die Besonderheiten einer topochemischen Reaktionsweise studiert; eine Arbeit mit *N. Neuenschwander*²⁾ befasste sich später speziell mit dem chemischen und kolloidchemischen Verhalten von pseudomorphen Produkten, die aus Ammoniumalaun mit Ammoniak entstanden waren. Damals fiel auf, dass zwei ganz verschiedene Typen von Pseudomorphosen erhalten werden konnten, von denen die einen sich mit verdünnter Salzsäure zu klaren mit SO_4'' fällbaren Flüssigkeiten kolloidisieren liessen, die anderen im Extrem milchige Sole oder trübe Suspensionen gaben. Der Übergang von ersteren zu letzteren vollzog sich mit zunehmender Einwirkungsdauer von Ammoniak bei der Darstellung; zugleich stieg

¹⁾ Z. anorg. Ch. **105**, 1 (1919).

²⁾ Z. El. Ch. **28**, 246 (1923).

hiermit — schon nach einfachen Bestimmungsverfahren feststellbar — der Wassergehalt der Präparate.

Es war wünschenswert, jene Produkte nunmehr mit den Hydroxydtypen zu vergleichen, die wir inzwischen zu unterscheiden gelernt hatten, und die für die Handhabung und Beobachtung vorteilhaften Eigenschaften des topochemisch in Krystallen erzeugten Materials, die verschiedentlich auch schon von anderer Seite hervorgehoben wurden, für das Studium der Gelumwandlungen auszunützen.

Folgende Versuche wurden angestellt:

a) Krystallisierter Ammoniumalaun (Korngrösse 0,2—0,5 mm) wurde in Ammoniaklösung verschiedener Konzentration eingetragen, nämlich in

1.	2.	3.	4.	5.	6.
12-	6-	2-	0,5-	0,1-	0,05-n. NH_3

Nach 18 h waren vorhanden:

- in 1. und 2.: glasige Gelkörner, jedes Korn eine durch Quellung nur wenig deformierte Pseudomorphose nach dem ursprünglichen Krystall, durch 0,05-n. HCl zum klaren. mit SO_4^{4-} fällbaren Sol zerteilbar;
- in 3., 4., 5.: Gelkörner von schaliger Struktur, die sich mit abnehmender NH_3 -Konzentration der Umsetzungsflüssigkeit mehr und mehr gelockert erwiesen und mit 0,05-n. HCl schwach zunehmend trübe Sole gaben: β mit wenig γ (Somatoide);
- in 6.: ein zusammenhängendes glasiges Gel (β) mit einer dünnen Decke von γ darüber, so dass die Erscheinungen hier in diejenigen an Gelen, die aus Lösungen von mittlerer Konzentration gefällt waren, übergingen.

b) Die Umsetzungsprodukte von 1. bis 4. wurden ausgewaschen und unter Wasser stehen gelassen. Nach 24 h war der Zustand folgender:

Bei 1.: Die noch völlig intakten Gelkörner waren von Somatoiden durchsetzt, die sich bei Zugabe von Salzsäure voneinander trennten und davonschwärmten.

Bei 2.: Die Pseudokrystalle waren aussen glasig (β) und enthielten einen kreidigen Kern (γ); erst nach Entfernung der äusseren Schicht wurde der γ -Kern durch Salzsäure zu mikroskopisch einzeln sichtbaren Somatoiden zerteilt.

Das letztgenannte Material war besonders interessant, weil an ihm die Wirkung der Synärese innerhalb eines Kornes beobachtet werden konnte: Der festgehaltene Zustand offenbarte die Verteilung und Anordnung der Entmischungsprodukte in einem kleinen, aber mikroskopisch noch übersehbaren Gelsystem, wie es hier als Unterteilungskörper der Gesamtmasse dadurch abgegrenzt wurde, dass die Bildungsreaktion von vornherein in Einzelkrystalle verlegt war. — In der konzentrierteren Ammoniaklösung (1) war er verschleiert, ebenso wie in den verdünnteren (3 und 4); hier waren die Kornpseudomorphosen noch weiter unterteilt und zerbröckelten mit 0,05-n. HCl zu Häufchen von Somatoiden.

Die Versuchsreihe zeigt, dass in dem topochemisch gebildeten Material ebenfalls die Typen α , β , γ auftreten, und dass die Umsetzung von Krystallen sich als Schlussglied der Fällungen in verschieden

konzentrierten Lösungen darstellt: gewisse Erscheinungen, die an den Niederschlägen aus Lösungen mittlerer Konzentration schon sichtbar sind, treten verstärkt auf, während sie in den verdünnten Suspensionen von der elektrochemischen Darstellung noch fehlen.

In der Tat ist die Krystallumsetzung nicht ein ideal topochemischer Vorgang; er verläuft vielmehr in dünnsten Lösungsschichten am Krystall als ein solcher mit „gelockerter“ örtlicher Bindung. Die schalige Struktur der Pseudomorphosen in verdünnter Reaktionsflüssigkeit beweist dies, wie anderseits die scharfe, namentlich beim Trocknen wieder hervortretende Form der ursprünglichen Krystalle erkennen lässt, dass mit wachsender Konzentration des Reagens die Ortsgebundenheit der Reaktion immer strenger wird und das entstehende Hydroxyd mehr und mehr unter die Wirkung des krystallinen Feldes des Ausgangskörpers kommt.

Hier wie dort aber vollzieht sich die Reaktion unter den besonderen Bedingungen, die durch die Zusammendrängung der Reaktionskomponenten gegeben sind und eben das topochemische Moment ausmachen. Es hat zur Folge, dass die Kondensationsreaktion der β -Bildung mit ihrer Auswirkung in den synäretischen Prozessen, auf denen die γ -Bildung beruht, befördert wird. Infolgedessen ist lösliches α -Hydroxyd selbst nach eben vollendeter Umsetzung kaum zu beobachten.

c) Einige weitere Versuche sollten die Wirkung der in der Umsetzungsflüssigkeit als Ammoniumsulfat auftretenden SO_4^{--} -Ionen auf das Hydroxyd noch etwas klären.

Je 5 g Ammoniumalaun wurden in 100 cm³ 12-n. NH_3 eingetragen und die Produkte in Parallelversuchen

- (1) mit der Reaktionslösung stehen gelassen,
- (2) von der entstehenden sulfathaltigen Flüssigkeit durch fortgesetzten Ersatz gegen Ammoniaklösung befreit,
- (3) nach 40' ausgewaschen und unter Wasser gebracht.

Die „Hydroxyde“ wurden in kurzen Pausen vom Beginn der Ammoniakwirkung an mit 0,05-n. HCl geprüft:

- (1), (2), (3) wurden in den ersten 30' nicht gelöst und nicht peptisiert. (1) wurde allmählich kolloidisiert und gab nach 4 h und ebenso auch noch nach 18 h vollkommen klare Sole; mit abnehmendem SO_4^{--} -gehalt der Körper wuchs die Fähigkeit zur Kolloidisierung. (2), das inzwischen kreydig geworden, gab nach 18 h ein γ -Sol mit grossen Somatoïden; (1) war nach einem Monat im gleichen Zustand, enthielt aber nur kleine Somatoïde; (3) blieb dauernd unlöslich; die Pseudomorphosen waren völlig klar.

Die Beobachtungen bestätigen, was sich schon aus den vorhergehenden ergab: die Anionen in der Bildungsflüssigkeit greifen mit steigender Konzentration sehr merkbar in den Chemismus der Hydroxydbildung und -Umwandlung ein. Art und Stärke des Eingriffs wechseln im einzelnen und geben gemeinsam den Erscheinungen einen gewissen Spielraum. Auch

bei der hier betrachteten Bildungsweise entsteht zu Anfang wohl sicher ein reaktionsfähiges, speziell umwandlungsfähiges Hydroxyd vom α -Typus, das wahrscheinlich auch löslich wäre, wenn es nicht durch seinen hohen Anionengehalt in irgendeiner Weise unlöslich gemacht würde. Man darf dies daraus schliessen, dass der zunächst unlösliche Körper unter der Reaktionsflüssigkeit relativ rasch zu einem kolloidisierbaren β wird, — ein Vorgang, der die Herauslösung von Anionen gleichzeitig zur Folge und zur Ursache hat, wie es oben beschrieben wurde.

Wird für schnelle Entfernung der Anionen gesorgt, so tritt, — abermals als Zeichen, dass anfangs reaktionsfähiges „ α “ vorhanden ist — der zweite von ihm aus mögliche Umwandlungsvorgang, der in Kombination mit dem ersten zur γ -Bildung führt, ebenfalls beschleunigt ein.

Analytisches. — Zu diesem Verhalten der verschiedenen Körper passen die Analysendaten acetontrockener Präparate:

Zwei Produkte von (1) gaben:

a) (noch ziemlich SO_4^{--} -haltig)	2,67	Mol $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$
b) (fast SO_4^{--} -frei)	2,39	— —

zwei weitere von (2):

a) (γ -reich)	2,91	— —
b) (γ -ärmer)	2,87	— —

Bemerkt sei hier, dass auch das acetontrockene Material sich noch mit 0,05-n. HCl kolloidisieren liess; (1) gab klare, (2) trübe Sole.

Röntgenographisches. — Von topochemischen Aluminiumhydroxydpräparaten sind verschiedentlich Röntgenaufnahmen gemacht worden. *Böhm*¹⁾ fand ein solches Produkt amorph, *Biltz*²⁾ in ihm ein „mittelkräftiges verwaschenes Bauxitdiagramm“, ebenso wie übrigens auch schärfer oder schwächer in α - und β -Präparaten nach *Willstätter* und *Kraut*. Indessen hat *Böhm* wahrscheinlich ungetrocknetes, *Biltz* dagegen getrocknetes Material verwendet, so dass ein wirklich vorhandener Unterschied möglicherweise auf eine chemische Wirkung des Trocknungsprozesses zurückgeht.

Wir selbst haben an acetontrockenen β -Pseudomorphosen (2) ebenfalls Bauxitlinien festgestellt, während getrocknete γ -Pseudomorphosen (1) ein deutliches Bayeritspektrum gaben.

Zum Vergleich führen wir einige Beobachtungen an anderen Produkten an:

1. Elektrolytische α -Präparate, acetontrocken, gaben kein Spektrum; von frisch gefrorenem α erhielten wir 2 „amorphe Zonen“, jedoch keine Linien.

¹⁾ Z. anorg. Ch. **149**, 203 (1925).

²⁾ Z. anorg. Ch. **172**, 292 (1928).

2. β -Hydroxyd aus elektrolytischem α durch Erhitzen auf 70° gewonnen, war vollständig amorph; das eingefrorene Material zeigte neben einem von dem entsprechend behandelten Produkt verschiedenen amorphen Ring Bauxitlinien, aber wesentlich schwächer und weniger zahlreich als die oben erwähnten β -Pseudomorphosen.

Die topochemische Umsetzung, die rasch zu β -reichen Mischkörpern führt, veranlasst somit zugleich auch eine verhältnismässig fortgeschrittene Ordnung des β -Materials schon bei gewöhnlicher Temperatur.

B. Produkte aus Aluminatlösungen.

Wir befassen uns hier mit den aus alkalischen Lösungen abscheidbaren Hydroxydformen nur so weit, als es im Zusammenhang mit den vorausgehenden Versuchen und im Hinblick auf die spezielle morphologische Untersuchung über die Genese der Somatoidformen im folgenden Teil erforderlich ist.

Im Mittelpunkt der ersteren standen die spontanen topochemischen Umwandlungsvorgänge an einmal gebildeten Hydroxydgelen mit ihrer chemischen und morphologischen Bedingtheit und Auswirkung. Sie haben u. a. gezeigt, dass die Relativierung der Eigenschaften von Aluminiumhydroxyd durch den H- und OH'-Gehalt des Mediums, die ihren extremen Ausdruck in der Säure- und Alkalilöslichkeit des α -Hydroxyds findet, sich auch in den Gelverwandlungen geltend macht. Denn während ein kleiner H-Gehalt der Flüssigkeit β -Gele zu stabilen Solen kolloidisiert, befördert bereits eine sehr geringe Alkalität die β - und namentlich die γ -Umwandlung von α -Hydroxyd, und mehrfach war unverkennbar, dass letztere über die Lösung ging.

Dies führte dazu, die Ausscheidung von Hydroxyd aus Aluminatlösungen auch für sich noch etwas näher zu untersuchen und dabei Bedingungen einzuhalten, die mit denen jener Versuche vergleichbar waren, mit andern Worten die freiwillige Veränderung verdünnter Lösungen zu beobachten.

Dass Aluminatlösungen „altern“, d. h. dass sie ohne chemischen Eingriff und Änderung der äusseren Umstände nach kürzerer oder längerer Zeit Aluminiumhydroxyd abgeben, ist bekannt. Aber dieses Hydroxyd erscheint in anderer Form wieder als es von der Lauge aufgenommen wurde; denn von den Typen, die uns entgegengetreten sind, ist in verdünnter Natronlauge nur α und β , in Ammoniak sogar nur α löslich, während sich ein Hydroxyd abscheidet, das die Eigenschaften unserer γ -Produkte zeigt.

Umfassende Untersuchungen für die Alkali-Aluminatlösungen liegen von *Fricke*¹⁾, für die Ammoniaklösungen von *Heyrovski*²⁾ vor; aus ihnen sind folgende Feststellungen hier von Bedeutung:

Nach *Fricke* sättigen sich Alkalilaugen bis zum Verhältnis 1 NaOH/1 Al. Je nach der Konzentration der Lauge, der Menge aufgenommenen Hydroxyds und der Temperatur scheiden solche Lösungen in Stunden bis Tagen oder erst nach Wochen und Monaten alles Hydroxyd wieder ab; durch Impfen und Rühren oder Verdünnen, chemischen Eingriff und Aussalzen kann die Ausscheidung willkürlich herbeigeführt werden. Sie erfolgt in mehr oder weniger disperser, kreidiger Form; das Hydroxyd enthält 3 Mol $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ und ist krystallin. Aber man erhält mindestens zwei verschiedene, röntgenographisch scharf unterscheidbare Formen, wenn die Abscheidung relativ schnell, und wenn sie genügend langsam vor sich geht. In letzterem Falle entspricht sie dem natürlichen Hydrargillit, in ersterem ist sie „Bayerit“. — Aus der Umwandlungsrichtung und Löslichkeit der beiden Formen folgt, dass Bayerit instabil gegenüber Hydrargillit ist³⁾.

Heyrovski fand als Sättigungsgrenze von Ammoniaklösungen ebenfalls 1 NH_3 /1 Al. Die Lösungen sind bei 0° unbegrenzt haltbar, scheiden aber bei 80° sofort alles Aluminiumhydroxyd ab; die Produkte werden als kreidigweisse, in Säure und Lauge schwerlösliche Pulver von der Zusammensetzung 3 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ beschrieben.

Wir haben die hier erwähnten Untersuchungen gemäss unserer sonstigen Arbeitsweise, die immer darauf ausging, die Bildungsvorgänge auseinanderzuziehen, ergänzt; die mannigfachen Fragen, die sich in konzentrierten Lösungen besonders im Hinblick auf die Aluminiumhydroxydgewinnung im *Bayer*-Prozess ergeben und von *Fricke* bearbeitet werden, lassen wir unberührt.

1. Zunächst wurden die Ausscheidungen aus ammoniakalischen Lösungen betrachtet und zugleich die Zustandsänderung der letzteren und damit der Verlauf der Abscheidung mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen verfolgt.

Eine Lösung von ausgewaschenem elektrolytischem α -Hydroxyd in 0,5-n. NH_3 hält sich im geschlossenen Gefäss tagelang unverändert; dann beginnt allmählich an den Wandungen und auf der Oberfläche eine weisse Kruste zu entstehen, die schliesslich in zusammenhängenden Bruchstücken abblättert. Bei starker Vergrösserung sieht man darin zahlreiche gleichartige Somatoide, die beim Zugeben von 0,05-n. HCl sich trennen und in lebhafte Bewegung geraten. Form, Grösse und Gliederung der Körperchen sind dieselben, wie wir sie sonst in unseren γ -Materialien gefunden haben; identisch mit diesen

¹⁾ Z. anorg. Ch. **136**, 321 (1924); **166**, 244 (1927); **175**, 249 (1928); Z. El. Ch. **26**, 129 (1920).

²⁾ Soc. **117**, 1013 (1920).

³⁾ Anmerkung bei der Korrektur. — Herr *Fricke* macht uns auf eine missverständliche Darstellung im Schema der Aluminiumhydroxydformen im ersten Teil unserer Arbeit (Helv. **14**, 20 (1931)) aufmerksam. Das Fragezeichen bei der Umwandlung (Bayerit) — (Hydrargillit) soll nicht bedeuten, dass diese selbst zweifelhaft sei, sondern nur, dass sie nicht als unmittelbarer Gitterumbau Fest/Fest beobachtet wurde. Die Überführung durch Schütteln mit Lauge bei 30° ist von *Fricke* festgestellt worden; seine Angaben waren für unsere Auffassung der beiden Formen massgebend. — An der betreffenden Stelle des Schemas ist ein von [Bayerit] nach links weisender Pfeil ausgefallen, der die Verhältnisse richtig wiedergeben würde.

ist auch das chemische Verhalten, die Unlöslichkeit in Salzsäure und Natronlauge. Die Zerteilung zu einem groben Sol wird offenbar ebenso wie dort dadurch herbeigeführt, dass eine gewisse Menge β -Hydroxyd vorhanden ist, das als Zwischensubstanz die Somatoide in den Krusten zusammenhält. — Die Substanz liefert ein deutliches Bayeritspektrum; zahlreiche Analysen mit Salzsäure behandelten Materials gaben immer nur wenig unter 3 Mol $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Die Zeit bis zur Ausscheidung hängt vom Sättigungsgrad und von der Konzentration der Ammoniaklösung ab; schon vor dem sichtbaren Beginn derselben kann ein Leitfähigkeitsabfall gemessen werden, der rasch zunimmt, wenn die Ausscheidung lebhafter einsetzt, und Halt macht, wenn nichts mehr ausgeschieden wird. Ein Versuch dieser Art ist in Fig. 1 wiedergegeben.

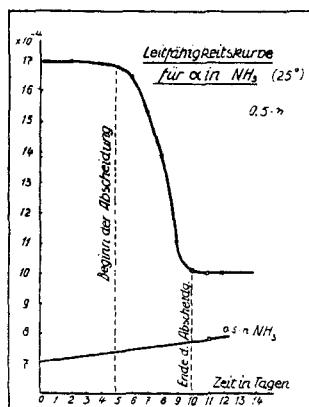


Fig. 1.

Elektrolytisches α -Hydroxyd, durch siebenmaliges Zentrifugieren von der Natriumchloridlösung befreit, war in 0,5-n. NH_3 gelöst von wenigen Flocken β abfiltriert worden. Die Lösung wurde im dicht verschlossenen Gefäß bei 25° über 12 Tage beobachtet. — Eine 0,5-n. NH_3 -Lösung wurde in einem geschlossenen Kölbchen daneben aufgehoben, ihre Leitfähigkeit hatte, wahrscheinlich durch Aufnahme von Bestandteilen aus dem Glase, beim Ende des Versuchs etwas zugenommen.

2. Weitere Versuche mit Alkalialuminatlösungen, die teilweise viele Monate lang beobachtet wurden, zeigten kurz zusammengefasst folgendes:

Aus Lösungen unter 0,01-n. Alkali schieden sich γ -Somatoide (Bayerit), eingebettet in mehr oder weniger β -Material, aus. In Lösungen über 0,5-n. Alkali trat nur Hydrargillit auf, und zwar schon optisch identifizierbar: meist sehr kleine doppelbrechende Sechsecke, pseudo-hexagonal durch rhombische Verzwillingung und oft zu Drusen oder Stöcken vereinigt; β -Material wurde nicht beobachtet.

Aus Ammoniumaluminatlösung mit ganz wenig Natronlauge oder aus 0,02—0,05-n. Alkalialuminatlösungen entstanden stäbchenförmige Übergangsformen zwischen Somatoiden und prismatischen Bayeritkrystallen, die im nächsten Teil näher beschrieben sind.

Bayerit-Somatoiden entstehen also nur in Medien, in denen auch β -Hydroxyd auftreten und sich halten kann, andernfalls kommt es zur Entwicklung regelrechter Hydrargillitkrystalle; man kann daher sagen, dass β -Hydroxyd als Störungstoff bei der Krystallisation wirkt und diese zugleich auf ein anderes Produkt lenkt.

Diese Feststellungen bestätigen und ergänzen diejenigen, die zu der früher entwickelten Auffassung von der Natur des γ -Hydroxyds aus α -Gel und der Rolle von β bei seiner Bildung geführt hatten: in einem γ -Produkt ist hydrophobes, krystallines Aluminiumhydroxyd in allen Abstufungen von ultramikroskopischen Teilchen bis zu Somatoiden von ausgeprägter Gestalt durch hydrophiles β -Gel dispers gehalten. Wo die Aluminatlösung den Störungstoff β in Lösung hält (z. B. in konz. Natronlauge), kommt es zu langsamer, ungestörter Krystallbildung, und zwar als Hydrargillit; wo dies nicht der Fall ist (z. B. in sehr verdünnter Natronlauge oder Ammoniak), tritt γ - und daher zugleich Somatoidbildung als „gestörte“ Bayeritkrystallisation ein. — Die zu erwartende α -Stufe wird —, jedenfalls wegen der Langsamkeit des Ausscheidungsvorgangs —, zu schnell durchlaufen, als dass sie beobachtet werden kann; die β -Bildung war nicht nur gelegentlich deutlich sichtbar, sondern wird auch durch das Auftreten der γ -Krusten auf der Flüssigkeitsoberfläche wahrscheinlich gemacht, da dies auf primäre oder gleichzeitige Bildung von kolloidem Material hindeutet.

Auch bei rasch herbeigeführter Ausscheidung wird das primär vielleicht entstehende α -Hydroxyd im alkalischen Medium schnell zu β , während zugleich die zweite von α aus mögliche Umwandlung, die gittermässige Ordnung des Hydroxyds, beschleunigt vor sich geht; aber sie erfolgt wegen des anwesenden β in Form von Bayerit-Somatoiden.

Die Tatsache, dass unter solchen Verhältnissen die instabilere Krystallart auftritt, scheint uns bemerkenswert, da sie nicht analoges ist.

Wir weisen auf zwei Fälle dieser Art, die wir untersucht haben, hin:

Calciumcarbonat kann ausser als Calcit und Aragonit in einer gegenüber beiden instabilen Form mit eigenem Krystallgitter, dem Vaterit, auftreten. Dieser ist nur in Gestalt von Somatoiden, die ersichtlich aus Geltropfen entstehen, bekannt, oder wird wenigstens nur so leicht erhalten¹⁾.

Quecksilberjodid kann ausser in den enantiotropen Formen HgJ_2 gelb (rhomb.) und HgJ_2 rot (tetrag.) in einer dritten, orangefarbenen Modifikation erhalten werden, die gegenüber der roten instabil ist und durch Sublimation in guten Krystallen entsteht. Sie kann sich auch aus Lösungen bilden, wurde aber hier bisher nur in Form von Somatoiden, die ihrerseits aus Emulsionstropfen hervorgegangen sind, beobachtet²⁾.

¹⁾ Vgl. Koll. Z. **50**, 1 (1930)

²⁾ Vgl. Kolloidchem. Beih. **24**, 319 (1927).

Danach gilt vielleicht allgemeiner, dass instabile Krystallarten in solchen Körpern eine „Dauerform“ annehmen. Das hätte dann weiter die Bedeutung, dass die somatoide Form und die instabile Gitterordnung sich gegenseitig bedingen bzw. tragen, was wiederum eine Äusserung „gestaltmässigen Verhaltens“ in jenem spezifischen Sinne wäre.

Von den Beobachtungen über die Abscheidungen aus Aluminatlösungen her scheint sich nunmehr auch die Beziehung zwischen α -Hydroxyd und den krystallisierten Formen zu klären. α -Hydroxyd (geschützt und ungeschützt) hat uns, wie auch β , im feuchten Zustand bei *Debye*-Aufnahmen keine Linien gegeben; es ist in jeder Hinsicht amorph und zeigt keinerlei Ordnungstendenz. Hierzu stimmt, dass sein Gelvolumen mit Abnahme der Bildungsgeschwindigkeit wächst (vgl. erster Teil IV. c, 4) im Gegensatz zu anderen Hydroxyden von grösserem Ordnungsvermögen, bei denen durch verlangsamte Bildung der Niederschlag dichter wird¹⁾.

Man kann die Ursache dafür, wie schon früher ausgeführt, nach *Haber's* Überlegungen darin sehen, dass mit dem Auftreten mehrerer Hydroxylgruppen am gleichen Zentralatom der Dipolcharakter der Molekel verschwindet und damit die Keimbildung erschwert wird. Eine Ordnung von Aluminiumhydroxyd-Molekeln aber ist auf zwei Wegen möglich:

1. Topochemisch vom α -Gel aus bei alkalischem Medium, sei es über anliegende Lösungsschichten, sei es durch blossе Polarisationswirkungen, die sich nach *Haber's* Anschauungen verstehen liessen; in diesem Falle konkurrieren die beiden Vorgänge $\alpha \rightarrow \beta$ und $\alpha \rightarrow$ Bayerit, deren Kombination disperses γ bzw. Bayerit-Somatoide gibt;

2. unmittelbar aus stark alkalischer Aluminatlösung, wobei wegen des Wegfalls des ersten Vorgangs Krystalle des stabilen Hydrargillits entstehen.

Unsere Beobachtungen an Aluminatlösungen machen eine ganze Reihe von Einzelheiten bei den Versuchen von *Fricke*, soweit die Erscheinungen in der von uns speziell ins Auge gefassten Richtung liegen, verständlich und fügen sich anderseits den Ergebnissen, die wir bei anderen Bildungsweisen gewonnen, vollständig ein. Sie geben namentlich auch Grundlagen für die Beurteilung der Somatoidentwicklung, die im nächsten Teile behandelt wird.

Einige Beobachtungen an Systemen, die für das Studium der letzteren wichtige Objekte geliefert haben, sollen hier noch angeführt werden, weil sie gleichzeitig gewisse feinere Züge bei den in diesem Teil betrachteten Vorgängen beleuchteten.

Material, das sich zugleich mit Somatoiden aus einer Ammoniaklösung ausgeschieden hatte, wurde beim Verbleiben unter der Lösung im Verlauf von 2 Jahren vollständig auf-

¹⁾ *Böschenstein*, l. c.

gezehrt, indem nicht neue Somatoide entstanden, sondern die ursprünglichen sich in bestimmter Weise als Bayerit weiter entwickelten ¹⁾).

Eine solche Weiterentwicklung findet auch statt, wenn zu einer beim Altern Somatoide liefernden Lauge überschüssiges, sich nicht zu schnell umwandelndes (durch Anionen „geschütztes“) α -Hydroxyd gegeben wird: Die Anwesenheit des Gels beschleunigt die Ausscheidung von Somatoiden und die dadurch erneut aufnahmefähig werdende Lauge sättigt sich wieder mit Hydroxyd; da aber in den Somatoiden nunmehr schon Keime vorhanden sind, wachsen diese weiter und es entstehen wiederum keine neuen Somatoide.

Hiermit steht im Einklang, dass Aluminatlösungen durch Impfung sowohl mit Somatoiden wie mit Hydrargillitkeimen zur Ausscheidung von Hydroxyd in krystalliner Form gebracht werden können.

Schwach alkalische Aluminatlösungen werden auch durch α -freie β -Gele in kurzer Zeit vollständig von gelöstem Hydroxyd befreit. Dieses lagert sich dicht über dem glasigen Substrat als kreidige γ -Schicht ab. Der Effekt beruht wahrscheinlich darauf, dass α -Hydroxyd auf dem Substrat adsorbiert wird und hier die Bayeritumwandlung durchmacht. Hierfür spricht, dass ein mit Alizarin gefärbtes β -Gel aus der Grenzschicht gegen die Aluminatlösung Farbstoff an die Flüssigkeit abgibt und sich, soweit es entfärbt wurde, in γ umwandelt; offenbar verdrängt α -Hydroxyd den Farbstoff aus der Adsorptionsschicht.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

Untersuchungen über Prinzipien der genetischen Stoffbildung V

von V. Kohlshütter.

Zur Chemie und Morphologie des Aluminiumhydroxyds

Dritter Teil

bearbeitet von W. Beutler.

(24. I. 31.)

VII. Spezielle Morphologie somatoider Bildungen.

1. Somatoide Bildungsformen.

Allgemeines. — Charakteristische Körperformen bestimmter Substanzen sucht man im allgemeinen unter zwei Gesichtspunkten zu erfassen: Einmal hält man sich an die Art der Stoffaggregation für eine mehr oder minder grosse Masse; der Körper wird beliebig ausgedehnt gedacht, die Abgrenzung der Stoffmasse spielt keine Rolle und nur ihre Unterteilung und Gliederung ist bezeichnend; was „Form“ genannt wird, bedeutet in der Hauptsache einen Verteilungszustand. In diesem Sinne ist die spezifische Form der verschiedenen Aluminiumhydroxyde in der kolloid-chemischen Natur ihrer Gele und in der Beschaffenheit von Niederschlägen ausgeprägt. — In anderen Fällen kann aber auch eine nach dem gewöhnlichen

¹⁾ Vgl. eine entsprechende Beobachtung von Fricke (Z. anorg. Ch. **188**, 378 (1930)).

gezehrt, indem nicht neue Somatoide entstanden, sondern die ursprünglichen sich in bestimmter Weise als Bayerit weiter entwickelten ¹⁾).

Eine solche Weiterentwicklung findet auch statt, wenn zu einer beim Altern Somatoide liefernden Lauge überschüssiges, sich nicht zu schnell umwandelndes (durch Anionen „geschütztes“) α -Hydroxyd gegeben wird: Die Anwesenheit des Gels beschleunigt die Ausscheidung von Somatoiden und die dadurch erneut aufnahmefähig werdende Lauge sättigt sich wieder mit Hydroxyd; da aber in den Somatoiden nunmehr schon Keime vorhanden sind, wachsen diese weiter und es entstehen wiederum keine neuen Somatoide.

Hiermit steht im Einklang, dass Aluminatlösungen durch Impfung sowohl mit Somatoiden wie mit Hydrargillitkeimen zur Ausscheidung von Hydroxyd in krystalliner Form gebracht werden können.

Schwach alkalische Aluminatlösungen werden auch durch α -freie β -Gele in kurzer Zeit vollständig von gelöstem Hydroxyd befreit. Dieses lagert sich dicht über dem glasigen Substrat als kreidige γ -Schicht ab. Der Effekt beruht wahrscheinlich darauf, dass α -Hydroxyd auf dem Substrat adsorbiert wird und hier die Bayeritumwandlung durchmacht. Hierfür spricht, dass ein mit Alizarin gefärbtes β -Gel aus der Grenzschicht gegen die Aluminatlösung Farbstoff an die Flüssigkeit abgibt und sich, soweit es entfärbt wurde, in γ umwandelt; offenbar verdrängt α -Hydroxyd den Farbstoff aus der Adsorptionsschicht.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

Untersuchungen über Prinzipien der genetischen Stoffbildung V

von V. Kohlshütter.

Zur Chemie und Morphologie des Aluminiumhydroxyds

Dritter Teil

bearbeitet von W. Beutler.

(24. I. 31.)

VII. Spezielle Morphologie somatoider Bildungen.

1. Somatoide Bildungsformen.

Allgemeines. — Charakteristische Körperformen bestimmter Substanzen sucht man im allgemeinen unter zwei Gesichtspunkten zu erfassen: Einmal hält man sich an die Art der Stoffaggregation für eine mehr oder minder grosse Masse; der Körper wird beliebig ausgedehnt gedacht, die Abgrenzung der Stoffmasse spielt keine Rolle und nur ihre Unterteilung und Gliederung ist bezeichnend; was „Form“ genannt wird, bedeutet in der Hauptsache einen Verteilungszustand. In diesem Sinne ist die spezifische Form der verschiedenen Aluminiumhydroxyde in der kolloid-chemischen Natur ihrer Gele und in der Beschaffenheit von Niederschlägen ausgeprägt. — In anderen Fällen kann aber auch eine nach dem gewöhnlichen

¹⁾ Vgl. eine entsprechende Beobachtung von Fricke (Z. anorg. Ch. **188**, 378 (1930)).

Sprachgebrauch gestalthafte Formung begrenzter Massenteile das eigentliche Merkmal sein. Das gilt nicht nur von Krystallindividuen als dem Nächstliegenden, und von gewissen typischen Aggregaten derselben, sondern auch von allen jenen Gebilden, die wir als Somatoide zusammenfassen.

Wir wiederholen hier nochmals kurz, dass wir unter „Somatoiden“ Körper verstehen, die durch ihre individuelle Abgrenzung und eine innere Gliederung zu etwas Selbständigem gestempelt sind und nicht lediglich als gestörte oder verkümmerte Krystallbildungen abgetan werden dürfen, da sie vielmehr als das Ergebnis einer „organisierten“ Stoffbildung erscheinen.

Für weiteres verweisen wir auf die mehrfach zitierte ausführliche Untersuchung¹⁾, in welcher dargetan wurde, dass diese Gebilde schon deswegen keine Zufallsformen sind, weil sie in einem Präparat oft als einzige Form ganz gleichartig ausgestaltet auftreten und sich auffällig scharf reproduzieren lassen. An somatoiden Bildungsformen des Calciumcarbonats wurden dort Faktoren, die für ihr Zustandekommen und ihre spezielle Ausbildung massgebend sind, ermittelt und namentlich der spezifische Einfluss kolloider Störungstoffe auf die Ordnung von krystallisationsfähigem Material verfolgt.

Schliesslich erinnern wir auch noch einmal daran, dass Objekte dieser Art durch ihre Ähnlichkeit mit organischen Bildungen schon wiederholt das Interesse der Biologen geweckt haben, ohne dass freilich mehr als äusserliche Analogien in der Form der Körper aufgezeigt und weiterführende Vergleichsmomente herausgearbeitet worden wären.

Somatoide Bildungsformen des Aluminiumhydroxyds. — In den vorausgehenden Teilen dieser Arbeit wurde mehrfach hervorgehoben, dass die Teilkörper der gröber dispersen Präparate von γ -Aluminiumhydroxyd als Somatoide anzusprechen sind. Wie in anderen Fällen kann in ihrer Bildung zunächst allerdings eine Krystallisationsstörung durch Fremdstoff gesehen werden, doch ist das eine einseitige Betrachtungsweise, die dem Wesen der Körper nicht gerecht wird, weil die Formung zwangsläufig mit der chemischen Entstehung der Substanz verbunden ist. Der ordnungsfähige, aber bei seiner Ordnung gestörte Stoff ist nach den analytischen und röntgenographischen Daten $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ in der Modifikation des Bayerits. Da die γ -Teilchen überhaupt nur als Somatoide auftreten und bei allen Darstellungsmethoden von Aluminiumhydroxyd anzutreffen sind, — auch dort, wo artfremde Störungstoffe in den Systemen nicht vorkommen, — kann der störende Bestandteil ebenfalls nur vom Aluminiumhydroxyd stammen. Wie früher gezeigt wurde, ist er im β -Hydroxyd zu suchen.

Der Umstand, dass einerseits der instabile Bayerit primär nur in Gestalt von Somatoiden beobachtet wurde, andererseits der gleiche Ausgangsstoff (α -Hydroxyd) zugleich den gestörten Körper und das Störungsmittel liefert, gibt der Entstehung der Aluminiumhydroxydsomatoide einen Zug, der ihr mit vielen Prozessen der biologischen Stoff-erzeugung gemeinsam ist. Denn auch hier kennzeichnet es gerade in sehr charakteristischen Fällen die genetische Bildung, dass von derselben Substanz aus gleichzeitig verschiedene Verbindungen entstehen; auch hier treten vielfach Stoffe auf, die für sich wenig beständig und nur im Mischprodukt haltbar sind, und auch hier kommt es vor, dass im isolierten Zustand die einen einer Ordnungstendenz folgen, die anderen ausge-

¹⁾ Helv. 8, 457 (1925).

sprochen kolloide Beschaffenheit aufweisen würden, während der reale Verlauf der Entwicklung in der Natur durch die gegenseitige Beeinflussung und Verflechtung der Vorgänge zu chemisch und morphologisch eigenartigen Produkten führt, — ausgeprägten „chemischen Gestalten“ im allgemeinen Sinne.

Ein eingehenderes Studium der Somatoidbildung beim Aluminiumhydroxyd schien uns daher angebracht, zumal diesem auch in rein chemischer Beziehung Eigentümlichkeiten zugesprochen werden können, die es mit gewissen organischen Verbindungen vergleichbar machen.

2. Untersuchungsmaterial und -methode.

Für die Untersuchung benutzten wir neben Objekten, die wir nach Bedarf verhältnismässig rasch frisch beschaffen und bei ihrer Entstehung verfolgen konnten, solche, die in zahlreichen Präparaten schon von Beginn unserer Arbeit an für eine spätere Untersuchung beiseite gestellt worden waren; sie waren unter Wasser oder Lösungen aufgehoben, und es befanden sich darunter Produkte einer sehr langen Entwicklung. Immer war ihre Geschichte genau bekannt, meistens lagen sogar noch dieselben Systeme vor, an denen seinerzeit die speziellen physikalisch-chemischen Feststellungen gemacht worden waren. Da sie zudem den sehr verschiedenen Bildungsreaktionen entstammten, die früher beschrieben wurden, verfügten wir über ein Material, das wohl wirklich ermöglichte, zufällige Einflüsse und wesentliche gestaltgebende Faktoren auseinanderzuhalten.

Die Untersuchung konnte bei der Kleinheit der charakteristischen Gebilde nur durch subtile mikroskopische Betrachtung erfolgen, die im einzelnen sehr vielseitig den Eigentümlichkeiten der Objekte angepasst werden musste.

Die Einzelbeobachtungen selbst wurden soviel als möglich photographisch festgehalten; besser eignete sich aber vielfach, sowohl für die Untersuchung als auch für die Wiedergabe, die Verwendung eines Zeichenapparates. Den Aufnahmen mit ihm kann fast der gleiche objektive Wert beigelegt werden wie den photographischen Abbildungen. Man hat aber den Vorteil, in einer Zeichnung erfassen zu können, was bei der photographischen Reproduktion wegen der besonderen Beschaffenheit der Körper, die die Einzelheiten nur bei verschiedener Tubusstellung zu erkennen gestattet, erst durch mehrere Aufnahmen demonstriert werden kann. Allerdings ist auch dies mitunter vorteilhaft, wie wir unten an einem Beispiel zeigen.

Beobachtungen, die mit Hilfe des Mikro-Manipulators gemacht werden können, wurden bei den hier beschriebenen Versuchen noch nicht herangezogen, doch werden wir Gelegenheit haben auf sie zurückzukommen. Denn Erscheinungen der beim Aluminiumhydroxyd angetroffenen Art spielen für die genetische Stoffbildung

auch in vielen anderen Systemen eine wichtige Rolle und sind dort zum Teil für diese Untersuchungsmethode leichter zugänglich. Wir sind daher der Firma *Leitz* in Wetzlar, die uns in entgegenkommender Weise ein Instrument zur Verfügung stellte, zu grossem Danke verpflichtet.

3. Beobachtungen.

a) Die Gestalt der Somatoide.

Somatoide wurden nicht nur bei allen von uns untersuchten Erzeugungsmethoden für Aluminiumhydroxyd als γ -Produkte angetroffen, sondern traten auch überall in grundsätzlich gleicher Form auf. Aber es waren charakteristische Unterschiede in feinen Zügen je nach der Herkunft nicht zu verkennen, und wir vermochten schliesslich auf den ersten Blick anzugeben, aus was für einem α -Hydroxyd ein einzelnes Präparat hervorgegangen war.

Über ihre allgemeine Gestalt und zugleich gewisse Differenzierungen orientieren zwei Mikro-Aufnahmen (Fig. 1a und 1b, Tafel I) von Präparaten aus einer Ammoniaklösung (a) und von einer Quecksilberaktivierung (b); die Körper in ihnen gehören zu den grössten, denen wir begegnet sind. — Die Dimension der Einzelindividuen variiert im gleichen Präparat, doch meist so, dass eine Durchschnittsgrösse charakteristisch ist. Vielfach freilich waren in einem Produkt nur die grössten noch in ihrer Gestalt erfassbar, während sich daneben nur ultramikroskopisch noch isolierte Körperchen erkennen liessen.

Die typische Form der Körper ist bereits in Fig. 1 zu überblicken: es sind längliche, kegelförmige Gebilde, etwa an einen Blütenkelch erinnernd; Fig. 2 (Tafel I) bringt dies an einem einzelnen Somatoid bei 2000facher Vergrösserung besonders zum Vorschein. Einen noch deutlicheren Begriff von ihrer Dimension und Gestaltung gibt die Zusammenstellung von Objekten in der Zeichnung Fig. 3.

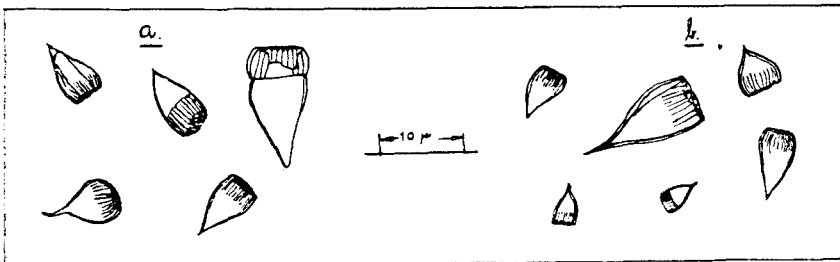


Fig. 3.

EinzelSomatoide.

Die Somatoide unter a stammen aus einer Ammoniaklösung, die unter b aus der Reaktion zwischen aktiviertem Metall und Wasser sowie aus einer 0,0025-n. NaOH enthaltenden Aluminatlösung.

Die Körperchen sind abgesehen von ihrer verschiedenen Grösse nicht alle ganz gleich in ihren geometrischen Verhältnissen, gemeinsam ist ihnen aber die Art des Aufbaus, die in Fig. 4a—c (Tafel I) bei verschiedener Tubusstellung für das gleiche Objekt zutage tritt.

Bei hoher Einstellung ist gut das immer am einen Ende als „Krone“ hervortretende Gerippe zu sehen, das noch deutlicher die Zeichnungen wiedergeben. Bei tiefer (schwach auch bei mittlerer) Einstellung erscheint vom spitzen Ende aus die Umgrenzungslinie doppelt (nicht zu verwechseln mit der hellen Umrandung durch den Lichtbeugungshof!); sie ist die Andeutung einer seitlichen Abgrenzung durch eine Membran- oder Hüllschicht, die in zwei Aufnahmen von oben, wie sie nur bei Präparaten in Glycerin-Gelatine, wo das Umkippen der Somatoide verhindert ist, gelingen (Fig. 5a und b, Tafel II), noch schärfer als etwas reales sichtbar wird.

Es ist hier zugleich zu erkennen, dass die Somatoide im Querschnitt nur annähernd rund sind. Bei Fig. 5a hat man den Eindruck einer wabenartigen Struktur der Oberfläche, doch ist das Objekt an der Grenze des mikroskopischen Auflösungsvermögens. Die Weiterentwicklung von Somatoiden in einer Nährflüssigkeit (siehe unten) beweist aber, dass die Bildebene tatsächlich ein Haarbüschel senkrecht zur Faserachse schneidet, der Schnitt also eine derartige Struktur haben muss.

In ihrer gewöhnlichen seitlichen Lage hellen die Somatoide unter dem Polarisationsmikroskop auf. Man sieht dann, dass von der Spitze aus ein besenartig auseinanderstrebendes Bündel von Krystallfasern, das nach den Röntgenaufnahmen aus Bayerit besteht, durch den Körper geht.

b) Entstehungsweise der Somatoide.

Was bedeuten diese Körper, die gemäss ihrer gleichartigen äusseren Gestalt und inneren Gliederung Anspruch haben als etwas für sich Bestehendes betrachtet zu werden? Oder, dieselbe Frage nur in anderer Form gestellt: Wie kommen sie zustande?

Wo immer die Entstehung von Somatoiden verfolgt werden konnte, war festzustellen, dass sie aus rundlichen, tropfenartigen Gelbkörperchen hervorgehen. Die in Fig. 6 gezeichneten

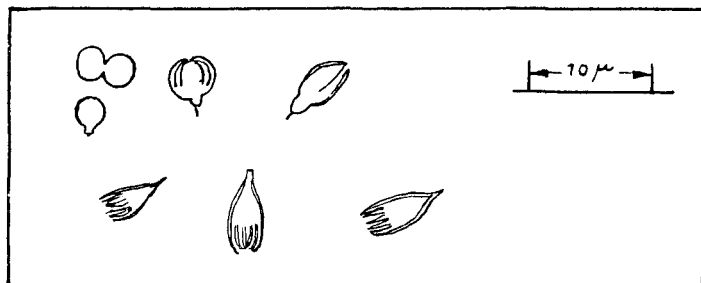


Fig. 6.

Körper sind zweifellos Zwischenglieder zwischen solchen Geltropfen und fertigen somatoiden Formen. Alle lassen erkennen, dass die Gestaltung von einem Punkte an der Peripherie des ursprünglich runden Gebildes ausgeht; vielfach war ein nadelförmiger Keim sichtbar, der senkrecht zur Tropfenoberfläche angesetzt war. Vom Ausgangspunkt, der „Spitze“, her ordnet sich das Material im Inneren unter büschelartiger Ausbreitung, während sich der Tropfen zugleich in die Länge streckt, bis die Büschel am anderen Ende als Krone austreten.

Das Wachstum der Somatoide konnte allerdings so, wie es hier beschrieben ist, nicht unmittelbar beobachtet werden: Die Vorgänge verlaufen im allgemeinen nicht in Minuten oder Stunden, sondern in Tagen oder Wochen; die Entwicklungsgeschichte war daher nur aus zusammengestelltem Beobachtungsmaterial abzuleiten. Aber die dafür verwendeten Formen werden in immer gleicher Reihenfolge bei jeder Somatoidbildung gefunden, so dass für uns kein Zweifel über die Zusammenhänge besteht.

Ihre eigentliche Bedeutung erhalten die Körper als Ausdruck des Zusammenwirkens verschiedener Faktoren, die mit der Substanz und ihren chemischen und morphologischen Umwandlungsmöglichkeiten gegeben sind. Den Mechanismus ihrer Bildung hat man sich folgendermassen vorzustellen:

Das tropfenförmige Ausgangsgebilde (das man als „Somatoid-Ei“ bezeichnen möchte) entsteht durch den früher an makroskopischen Gelmassen ausführlich beschriebenen synäretischen Entmischungsprozess, der sich in einer der $\alpha \rightarrow \beta$ -Umwandlung unterliegenden Gelmasse vollzieht, und ist seinem stofflichen Bestande nach ein $\{\alpha/\beta\}$ -Mischkörper. An ihm tritt irgendwo, von aussen her herangebracht oder in der Masse gebildet, ein Krystallkeim auf, der jedenfalls durch Oberflächenkräfte in immer gleiche Lage gebracht wird, und diese Art der Animpfung bedingt die immer gleiche Form des Endkörpers. Die Krystallisation im Inneren geht auf Kosten des α -Anteils im $\{\alpha/\beta\}$ -Mischkörper vor sich, während die büschelförmige Ausbreitung durch das β -Material darin als Störungstoff veranlasst wird; sie schreitet unter Streckung des elastischen Eies fort, bis der α -Inhalt aufgezehrt und der Krystallbesen das obere Ende erreicht (wenn man die Spitze als „unteres“ Ende bezeichnet). Die Ordnung zu Bayerit spielt sich erfahrungsgemäss langsam ab, daher geht auch die $\alpha \rightarrow \beta$ -Umwandlung mittlerweile unter erneuter synäretischer Sonderung weiter. Hierdurch wird der Krone, die häufig besonders entwickelt erscheint, noch einmal angliederungsfähiges α -Material zugeführt, während das kolloide β , seitlich hinausgedrängt, als weiche Hüllschicht den unteren Teil des Gebildes umgibt.

So führen die in den vorausgehenden Teilen dieser Arbeit gesammelten Erfahrungen zum Verständnis für das typische Somatoid, das — von dem mit starken Vergrösserungen zugänglichen

Gebiet bis ins Ultramikroskopische in allen Grössenabstufungen verfolgbare — den konstituierenden Bestandteil der γ -Gele darstellt. Es geht aus einem geregelten Zusammenwirken verschiedenartiger Prozesse hervor, daher ist es selbst ein „organisierter“ Körper, und dies gilt noch weiter nicht nur in dem Sinne, dass in ihm eine Gliederung vorhanden ist und Teile zu einer Einheit zusammengefasst sind, sondern darf auch so verstanden werden, dass es Organe für besondere Wirkungen besitzt.

Zwei Erscheinungen können hierfür als typisch angeführt werden.

Kleine mikroskopisch erkennbare Somatoide geraten durch verdünnte Salzsäure in lebhafte Molekularbewegung, wie ja auch hochdisperse γ -Gele dadurch zu Solen mit wimmelnden Teilchen werden. Zieht man in Betracht, dass bei letzteren offenbar die leichte Kolloidisierbarkeit des β -Hydroxyds in ihm den Effekt bedingt, so wird man die β -Membran der Somatoide als den Angriffspunkt für die mobilisierende Wirkung der Säure zu betrachten haben.

Lässt man andererseits ein γ -Gel mit grossen Somatoiden unter 0,01-n. NaOH stehen, so wird allmählich sein β -Gehalt aufgezehrt, während aus der Lösung eine Neuabscheidung an der Keimspitze und den freiliegenden Büschelenden stattfindet, die zu langen Fasern auswachsen. Die Somatoide erfahren also in dieser „Nährlösung“ nicht eine Weiterentwicklung zu sich selbst ähnlichen Körpern, sondern ihre Keimwirkung gegenüber der Aluminatlösung ist auf bestimmte Teile beschränkt, die man eben wegen ihrer spezifischen Funktion, gerade so wie die β -Hüllschicht, als „Organe“ des Gesamtkörpers bezeichnen kann.

c) Weiterentwicklung der Somatoide in Nährlösung.

Wir beschreiben das zuletzt berührte Verhalten noch etwas näher, da es in Verbindung mit unten zu erwähnenden Tatsachen eine gewisse Bedeutung hat.

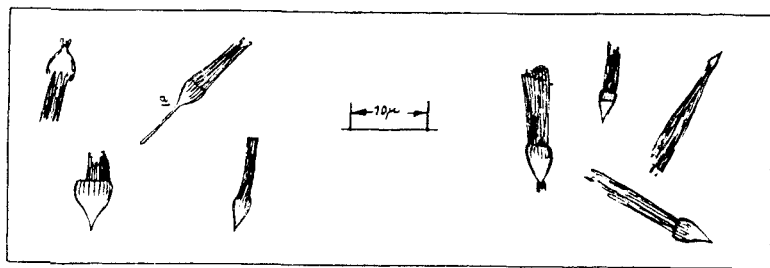


Fig. 7.

Entwicklungsformen (in verdünnter Lauge auf Kosten von β -Gel).
Gr. Leitz-Zeichen-Apparat Immers.

Tafel I.

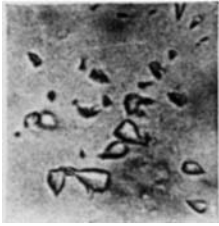


Fig. 1a. $\times 1000$

Zeiss Apochr. $120\times$, N. A. 1,3
Komp. Ok. $10\times$.

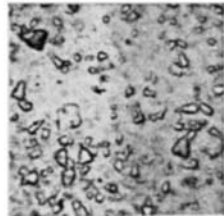


Fig. 1b. $\times 800$

Leitz Öl-Immers. $\frac{1}{12}$
Periplan. Ok. $12\times$.

Aluminiumhydroxyd, „ γ “, Somatoide in β -Gel.



Fig. 2. $\times 2000$

Einzelnes, besonders grosses Somatoid.

Zeiss Apochr. $120\times$, N. A. 1,3; Komp. Ok. $12\times$.



Fig. 4a.
hoch



Fig. 4b.
mittel

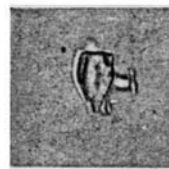


Fig. 4c.
tief

Seitenansicht.

Derselbe Körper bei verschiedener Tubuseinstellung.

Vergrößerung $1600\times$, Zeiss Apochr. $120\times$, N. A. 1,3; Komp. Ok. $12\times$.



Fig. 5a.



Fig. 5b.

Oberansicht.

Derselbe Körper bei verschiedener Tubuseinstellung.

Vergrößerung 1600 \times , Zeiss Apochr. 120 \times , N. A. 1,3; Komp. Ok. 12 \times .



Fig. 11.

Bayerit, „nadeln“: faserig ausgewachsene Somatoide.



Fig. 15.

Entwicklungsformen von Somatoiden aus „ α “, das mit Alizarin versetzt war. — Die Fasergestaltung verrät Störungen im Inneren des ursprünglichen Körpers.

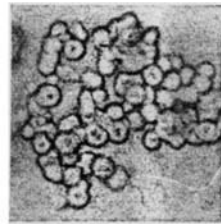


Fig. 16.

Stärke-korn-ähnliche Abscheidung von Aluminiumhydroxyd: (durch Auflösung von Al-metall in verd. gesätt. Aluminatlösung).

Die Zeichnung Fig. 7 zeigt solche haarig ausgewachsene Somatoide. Wo die Krystallfasern an der Oberfläche frei liegen, wachsen sie als solche weiter, ohne büschelförmig auseinander zu streben und, wie im ursprünglichen Körper, von einer β -Gelbhaut umschlossen bzw. gestört und verkittet zu werden. Die Haare sind in Wirklichkeit viel feiner als es in der Zeichnung wiedergegeben werden kann. Das mit a bezeichnete Individuum zeigt, dass oft auch der erste Keim an der Spitze nach rückwärts zu einem einzelnen Haar auswächst.

Sind in einem Präparat die Somatoide sehr klein, die Auswachsungen verhältnismässig lang, so wird man es oft einfach als „nadelig“ beschreiben. Das gilt z. B. von dem Produkt in Fig. 8, wo nur wenige Individuen noch das Keimsomatoid und somit die wahre Natur der „Nadeln“ erkennen liessen. Die Röntgendiagramme zeigen, wie in den Ausgangssomatoiden selbst, neben einer starken „amorphen Zone“ deutliche Bayeritlinien.

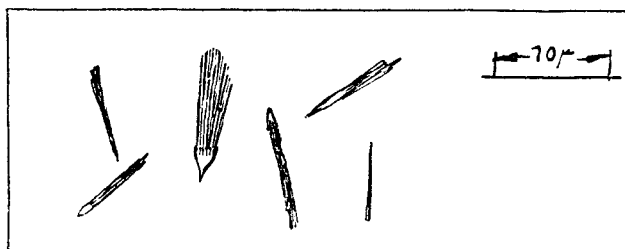


Fig. 8.

Die Beispiele bestätigen somit, dass ein Somatoid nur mit einzelnen Teilen als Keim wirkt, die bei allen Somatoiden an entsprechenden Stellen liegen, weil alle gleich organisierte Körper sind.

Eine Frage für sich ist, warum die Angliederung von neuem Material bei den beschriebenen Versuchen überhaupt in Form von Fasern erfolgt.

Einen vielleicht auch sonst für den Mechanismus von Faserbildungen wichtigen Hinweis gibt hier die Tatsache, dass Haarbildung nur in Lösungen von solcher Alkalikonzentration beobachtet wird, wo bei höherem Aluminiumgehalt von vornherein Somatoidbildung erfolgen, also β -Hydroxyd auftreten kann (vgl. 2. Teil). Es ist daher möglich, dass die Fasern ihr Material aus winzigen $\{\alpha/\beta\}$ -Tröpfchen beziehen, die sozusagen nach und nach aufgespiesst und zur Krystallisation gebracht werden. Dies würde nicht nur die im nächsten Abschnitt (d) beschriebene Art, in der sich Somatoide zu höheren Aggregationsformen entwickeln, bei kleinen Dimensionen widerspiegeln, sondern auch in sonstigen Prozessen der Faserbildung (z. B. bei Metallen) ein Analogon haben.

Tatsächlich liesse sich ein Vergleich einerseits mit gewissen Fällen der Fadenbildung bei der elektrolytischen Metallabscheidung, andererseits mit dem Auftreten von Metallhaaren bei der Reduktion von flüchtigen Metallverbindungen (z. B. Kupfer(II)-bromid in Wasserstoff), wo uns die Verhältnisse einigermaßen bekannt sind, ziemlich weitgehend durchführen, sobald man die speziellen Erscheinungen und Bedingungen auf die dabei waltenden allgemeinen Prinzipien zurückführt.

d) Aggregation von Somatoiden.

Wie die freiliegenden krystallinen Teile als Keime die Ausscheidung von Aluminiumhydroxyd aus alkalischen Lösungen auf sich ziehen, so sind sie auch die Organe für eine Impfwirkung, die ein entwickeltes Somatoid gegenüber $\{\alpha/\beta\}$ -Tropfen ausüben kann. Dies bildet die Grundlage für weitere geregelte Gestaltungsvorgänge und die Entstehung von Aggregationsformen von den Somatoiden aus.

Krystallteile treten nur an der „Krone“ und an der „Spitze“ aus dem Gesamtkörper hervor; andererseits wurde gezeigt, dass der Keimangriff am „Ei“ durch Spannungsverhältnisse an seiner Aussenfläche beeinflusst wird. Dadurch ist für eine Aggregation eine ganz bestimmte Angliederungsweise in der Organisation des Somatoids vorgezeichnet: Trifft ein solches einen Geltropfen mit seiner Spitze, so muss dieser sich so stellen, dass die Spitze senkrecht zur Oberfläche des Tropfens zu liegen kommt. Entwickelt sich nunmehr der Keim in den angespiessten Geltropfen hinein, so ist für das neu entstehende Somatoid nur eine gegenständige Stellung möglich mit anderen Worten es resultiert eine Art „Hantelform“ als neuer Gesamtkörper. Ist der Keim in mehreren krystallographischen Richtungen ausgestaltet oder selbst schon ein Aggregat, so vereinigen sich wohl auch mehrere Teilkörper nach demselben Prinzip. — Berührt dagegen die Krone ein Ei, so erfolgt die Animpfung gewissermaßen auf breiterer Basis. Die Folge ist eine Ineinanderschachtelung von Teilkörpern, die sich mehrmals in der gleichen Richtung wiederholen kann und zu perlschnurartigen Gebilden führt.

Die Verknüpfungsweisen beider Art können sich kombinieren und multiplizieren, so dass Aggregationsformen noch höherer Ordnung zustande kommen, in denen aber sowohl die ursprünglichen Somatoide immer als die Einheiten als auch das Angliederungsprinzip in der geordneten Stellung derselben erkennbar bleiben; ihr vollständiges Zusammenwachsen zu einheitlichen Krystallen wird offenbar durch die Membran aus β -Hydroxyd verhindert.

Diese Entwicklungsprinzipien kommen in den Zeichnungen Fig. 9 und 10 deutlich zur Anschauung. In ihnen sind (1) einfache Kombinationen und (2) Aggregationsformen höherer Ordnung auseinandergehalten.

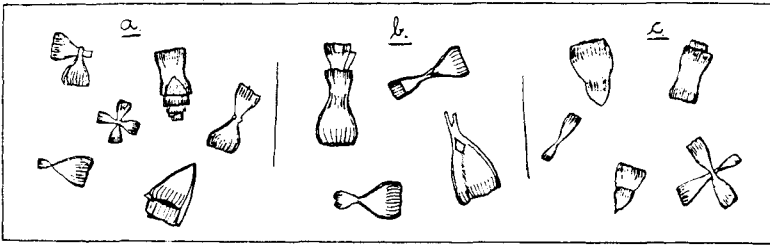


Fig. 9. Einfache Kombinationen.

Beispiele für (1) sind in Fig. 9 wiedergegeben.

Die Formen unter a stammen aus dem Produkt einer Quecksilberaktivierung, wo einfache Kombinationen stets vorherrschen. Die Ausgangskörper entstehen hier wie früher beschrieben, hauptsächlich aus Gelhäutchen, die sich in ein Netzwerk von Tröpfchen umwandeln; durch deren Nahestellung sind die Bedingungen für die Bildung von Aggregation gegeben, aber wegen der schichtweisen, planen Anordnung kommt es hauptsächlich zur Bildung niederer Kombinationen. — Aus nicht sehr konzentrierten Ammoniaklösungen entstehen vorwiegend Einzelsomatoide; eine Anzahl der hier seltenen aggregierten Form ist unter b zusammengestellt. Die Gebilde unter c wurden einem Präparat von der Aktivierung durch Polarisierung entnommen.

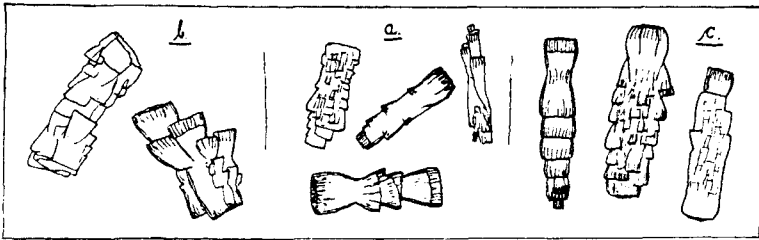


Fig. 10. Höhere Aggregationsformen.

Die Beispiele für (2) in Fig. 10 entstammen ebenfalls verschiedenen Darstellungsweisen:

a) Der Aktivierung durch Polarisierung, wo diese Formen überwiegen; b) einer Quecksilberaktivierung, wo sie seltener sind als die niederen Kombinationen. Die Formen unter c) wurden in der kreydigen Schicht auf einem β -Gel in Ammonium-Aluminatlösung gefunden; das Gefäß war offen stehen geblieben, so dass die Abscheidung verhältnismässig schnell verlief.

Sie sind ein Beweis, dass dieser Aggregationstyp vor allem dann entsteht, wenn Somatoide-lieferndes Material rasch und örtlich begrenzt angehäuft wird.

Demn Aluminatlösungen, speziell solche, die spontan Somatoide liefern können, werden nicht nur durch Bayeritkörper selbst, sondern auch schon durch β -Gele in kurzer Zeit vollständig von gelöstem Hydroxyd befreit, das sich dicht über dem glasigen Sediment als kreydige γ -Schicht ablagert.

Der Effekt beruht darauf, dass β -Gel aus der Lösung hydrolytisch abgespaltenes Hydroxyd adsorbiert und dieses als α auf dem Substrat die Bayeritumwandlung beschleunigt durchmacht. Hierfür spricht, dass ein mit Alizarin gefärbtes β -Gel aus der Grenzschicht gegen die Aluminatlösung Farbstoff an die Flüssigkeit abgibt und sich, soweit es entfärbt wurde, in γ umwandelt; offenbar verdrängt α -Hydroxyd den Farbstoff aus der Adsorptionsschicht.

Im übrigen ist auch an den hier angeführten Objekten die feinere Differenzierung der Somatoide je nach der Bildungsreaktion zu erkennen, und ausserdem, dass diese sich sogar in die Aggregationen hinein fortsetzt.

e) Umkrystallisation von Somatoiden.

In eine vollständigere Krystallisation kann die Fortentwicklung der Somatoide, die bei den unter c) angeführten Bedingungen nur zu einem faserigen Auswachsen führt, erst in konzentrierterem Alkali übergeleitet werden. Der Vorgang geht hier unter stärkerem chemischem Angriff auch der Somatoidsubstanz über die Lösung, während in verdünnter Lauge nur langsam β gelöst und an den Keimspitzen sogleich wieder ausgeschieden wird, also im wesentlichen ein diachroner bzw. topochemischer Reaktionsverlauf nach Art der $\alpha \rightarrow \beta$ und $\alpha \rightarrow \gamma$ -Umwandlung besteht. Durch Abstufung der Bedingungen kann die Entwicklung zu wesentlich krystallinen Formen, die *Fricke* als Bayeritnadeln oder -stäbchen beschrieben hat, verfolgt werden. Die Photographie Fig. 11, Tafel II und die Zeichnung Fig. 12 zeigen derartige Gebilde.

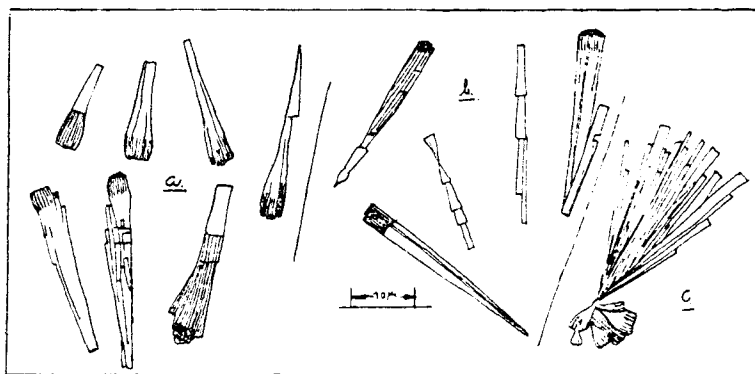


Fig. 12.

Entwicklung von Somatoiden zu Bayerit-Krystallen (in mässig starker Lauge).

Die Stäbchen unter a (aus einer Ammoniaklösung mit geringem Alkalizusatz) zeigen noch die Streifung des Somatoidkopfes; daneben (unter b) sind bereits ganz glatte Spiesse zu beobachten. Die Aggregation folgt noch dem gleichen Prinzip wie die der Somatoide; die hantelmässige Zusammenlagerung und die Ineinanderschachtelung ist deutlich zu erkennen. Die Spiesse sind oft in grosser Zahl strahlig geordnet, wie am Objekt c zu sehen, welches auf der Geloberfläche eines Präparates gefunden wurde; das Büschel darunter befand sich im Innern des Gels.

Das Röntgenbild dieser Stäbchenkrystalle zeigte starke und scharfe Bayeritlinien; ein amorpher Ring, wie ihn die faserig ausgewachsenen Somatoide noch aufweisen, war nicht mehr vorhanden.

f) Gestörte Somatoidbildung.

Die unter c) und e) angeführten Entwicklungsprozesse haben insofern noch ein besonderes Interesse, als sie unter Umständen

kleine Beeinflussungen der inneren Struktur von Somatoiden zum Vorschein bringen, die direkt nicht zu beobachten sind; oder umgekehrt ausgedrückt, weil feinste Abänderungen in einem solchen „Zellgebilde“ sich in starken Beeinflussungen seiner weiteren Entwicklungsweise auswirken.

Wird z. B. frisches α -Hydroxyd in 0,01-proz. Alizarinlösung angefärbt und durch schwaches Alkali grobdisperse γ -Bildung hervorgerufen, so sind die entstehenden Somatoide von denen, die aus ungefärbtem Hydroxyd entstehen, nicht unterscheidbar. Ihre Fortentwicklung aber führt sowohl in schwach wie stärker alkalischen Flüssigkeiten zu andersartiger Ausgestaltung: die feinen Fäden, die sich in ersteren an Krone und Spitze entwickeln, treten nicht mehr als grade, parallele Bündel, sondern verdreht und verspreizt auf, und statt der Spiesse, die sich bei der Umkrystallisation in starker Lauge bilden, entstehen verbogene, gedrillte Lamellenbündel. Fig. 13, 14, 15 (Tafel II) zeigen das deutlich im Gegensatz zu Fig. 7 und 12. Ganz offenbar kommt hier eine Störung in der inneren Gliederung der Somatoide zutage, die durch die Anwesenheit des Farbstoffs bei ihrer Entwicklung veranlasst wurde.

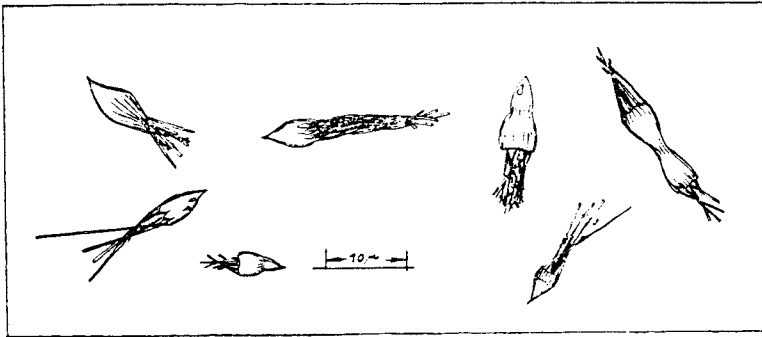


Fig. 13.

Entwicklung von Somatoiden mit gestörter Innenstruktur.

Diese Erfahrungen müssen, wie uns scheint, die Betrachtungsweise bestimmen.

Die übliche Beschreibung stellt die Somatoide überhaupt als „Produkte gestörter Krystallisation“ hin, und dies trifft, wie oben schon bemerkt, fürs erste zu, im vorliegenden Falle mit der Besonderheit, dass das krystallisierende System, der $\{\alpha/\beta\}$ -Mischkörper, zugleich den Störungstoff erzeugt oder in sich trägt. Aber diese Auffassung beruht auf der an sich nicht unbedingt gebotenen Anschauung, dass die Entwicklung einheitlicher Krystalle der „normale“ Vorgang ist.

Geht man im Gegensatz dazu von der Tatsache aus, dass in den Somatoiden selbständige, stets gleichartige und vollständig reproduzierbare Gebilde vorliegen, die in ihrer Eigenart einen bestimmten Stoff und seinen Entstehungsbedingungen zugeordnet sind, so muss man sie als „Produkte einer organisierten Stoffbildung“ hinnehmen, bei der chemische und morphologische Momente unlösbar ineinander verflochten sind.

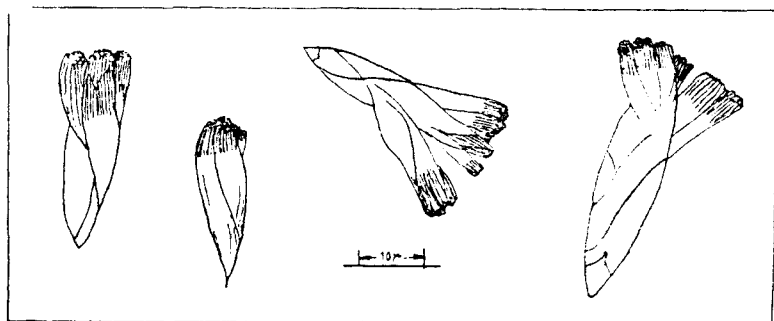


Fig. 14.

Umkrystallisation von gestörten Somatoiden in stärkerer Lauge.

Entsprechend hat man sich dann auch zu den Abwandlungen einzustellen, die durch kleine Mengen dem System an sich fremder Substanz hervorgerufen werden: Sie veranlassen nicht eine „Störung“, sondern geben der Entwicklung eine bestimmte Richtung.

Die hier beschriebenen Aluminiumhydroxydsomatoide sind „chemische Gestalten“ in jenem prägnanten Sinn, der in der Einleitung zum ersten Teile dieser Arbeit bezeichnet wurde. Ihre Entstehungsbedingungen sind überwiegend in der chemischen Natur der Stoffart verankert. Dass sie so leicht und regelmässig zustande kommen, hat einen wesentlichen Grund wohl darin, dass aus Ursachen, die bis in die Atomstruktur zurückgehen, die Ordnungskraft des normalen Aluminiumhydroxyds nicht besonders stark ist, sondern von ähnlicher Grössenordnung wie seine Triebkraft zu chemischen Umwandlungen und die Grenzflächenkräfte der beteiligten Gele.

Infolgedessen können auch mehr sekundäre physikalische Umstände, die in einen Bildungsprozess eingreifen, besondere Formungen der Produkte verursachen. Wir führen ein lehrreiches Beispiel an, das vielleicht auch sonst als Modell Bedeutung gewinnen kann.

Wird Aluminiummetall im Überschuss in 2-n. NaOH gebracht, so geht die Auflösung unter Wasserstoffentwicklung auch nach der normalen Sättigung der Lauge langsam weiter, was zur Folge hat, dass Hydroxyd sich fortdauernd ausscheiden muss. Hierbei nun

dienen die Wasserstoffbläschen als Abscheidungscentren: es entstehen rundliche Körper, die auffallend an Stärkekörner erinnern, auch darin, dass das ursprüngliche Bläschen im Mittelpunkt durch die nachträglichen Veränderungen des Hydroxydmaterials zu einer „Fliege“, die für manche Stärkearten charakteristisch ist, verdrückt wird, und jenes selbst oft geschichtet erscheint (Fig. 16, Tafel II).

Chemisch und röntgenographisch beurteilt hat man es mit einem γ -Produkt zu tun; unter dem Polarisationsmikroskop war keine Andeutung krystalliner Beschaffenheit zu beobachten. Die Körperchen treten in einem Präparat in immer gleicher Grösse und sehr grosser Zahl als einzige Form auf. Massgebend für letztere ist aber weniger die in der Stoffnatur des Aluminiumhydroxyds begründete, „gestalthafte“ Kombination von Vorgängen wie bei den normalen γ -Somatoiden, als die Kapillarwirkung an der Grenze Gas/Flüssigkeit und wahrscheinlich die Bläschenladung.

Die allgemeine Bedeutung der hier vorgeführten Gestaltungsvorgänge sehen wir darin, dass sie gewisse Prinzipien einer organisierten Stoffbildung, wie sie ja sicher auch den strukturierten organischen Verbindungen zugrunde liegt, veranschaulichen.

In erster Linie gilt dies für die Verflechtung chemischer und morphologischer Erscheinungen, die nach der Beschreibung in den vorausgehenden Teilen dieser Arbeit die gesamte Chemie des Aluminiumhydroxyds beherrscht und kennzeichnet. Die Somatoide mit ihrer charakteristischen Form, Gliederung, Ausstattung mit Organen für bestimmte Wirkungen usw. sind das Ergebnis eines Entwicklungsprozesses in einem Stoffsystem, in welchem die Triebkraft zu chemischen Umwandlungen nach mehreren Richtungen vorhanden ist, die Ausgangsstoffe und Umwandlungsprodukte durch ihre Zustandseigenschaften sich gegenseitig beeinflussen, aber alles sich schliesslich vereinigt im Hinwirken auf regelmässig gestaltete Ganzheiten. Der „Gestaltcharakter“ genetischer Stoffbildungsprozesse kann nicht besser und unmittelbarer in Erscheinung treten als eben durch die somatoiden Bildungsformen.

Die Grundlage hierfür ist in einem weiteren, von der Natur vielfach benutzten Prinzip genetischer Stoffbildung zu sehen, auf welches auch schon in den ersten Mitteilungen dieser Serie hinzuweisen war, — der Unterteilung der reagierenden Gesamtmasse zu kleinen Raumsystemen mit eigener Struktur und Dynamik. Denn in solchen spielen sich — unter Wechselwirkung mit dem Medium — die massgebenden Vorgänge ab, die schliesslich in den Somatoiden ihre Verkörperung finden. — Die Somatoide geben daher auch ein Bild von den Dimensionen der Raumbezirke, die für die Vorgänge in Frage kommen: diese liegen

in einem wesentlich höheren Gebiete als es die kolloiden Mizellen repräsentieren, und es ist wohl nicht ohne Bedeutung, dass sie von der Grössenordnung der organischen Zellen sind.

Solche kleine organisierte Systeme erweisen sich dann schliesslich auch als die Einheiten für die Bildung von Gestalten höherer Ordnung, — von Aggregationsformen, zu denen sie durch Betätigung ihrer „Organe“ verknüpft werden.

Als körperliche Individuen, die unter Umständen eine bestimmte Stoffart und zugleich deren Entstehungsweise zu erkennen gestatten, können die Somatoide in dieser Hinsicht Krystallen an die Seite gestellt werden. Auf welche Weise und wie weit die strukturierten Aluminiumhydroxydkörper unter der Wirkung chemischer Agentien sich zu wirklich vollkommenen Krystallen ohne gleichzeitigen Übergang auf die stabile Stufe des Hydrargillits umbilden können, — ob speziell die aus ihnen entwickelten „Stäbchen“, die ein verhältnismässig scharfes Bayerit-Diagramm geben, schon reine und regelrechte Krystalle sind und nicht vielmehr, — ähnlich etwa dem nur durch Fremdstoff-Einschlüsse relativ stabil zu haltenden Krystallen von Calciumcarbonat-Hexahydrat, — durch geringe Reste von β -Hydroxyd in ihrer Form ermöglicht werden, sind Fragen, die aus dem von uns zunächst in Betracht gezogene Gebiet der Aluminiumhydroxydchemie bereits hinausführen.

VIII. Schlussbetrachtung und Zusammenfassung.

Wir überblicken die Ergebnisse und Folgerungen aus unseren Beobachtungen, indem wir zugleich noch einmal die Motive der ganzen Untersuchung bezeichnen und die Betrachtungsweise begründen, die von vorn herein angewendet und im Verlauf der Arbeit immer mehr befestigt wurde. Die Anregung zu ihr kam aus zunächst nicht sehr präzis formulierbaren Erfahrungen und einer mehr gefühlsmässigen Einstellung dazu, wie sie dem Chemiker im längeren Umgang mit einer vielgestaltigen und wandlungsfähigen Stoffart zu erwachsen pflegen.

Tatsächlich haben wir uns mit dem Aluminiumhydroxyd mehr als 10 Jahre befasst und systematische Versuche in den verschiedensten Richtungen durchgeführt. Sie mussten für viele Erscheinungen wiederholt aufgenommen werden, denn manche Substanzen, die man glaubte für übereinstimmend halten zu können, waren „das gleiche und doch nicht das gleiche“, um es primitiv, wie schon einmal, auszudrücken, und das galt von Produkten verschiedener, aber auch derselben Darstellungsweise. Daher mussten sowohl die Wirkungen der in einer realen Bildungsreaktion zusammengefassten Umstände auf die Stoffbildung als auch die spontanen Umwandlungsvorgänge unter diesen untersucht und mit denen bei möglichst vereinfachten Bedingungen verglichen werden. Die Langsamkeit mancher der-

artiger Vorgänge war durch Verlängerung der Beobachtung Rechnung zu tragen; die Dauer unserer Beschäftigung mit dem Gegenstand war daher nicht ohne Nutzen: die Zeit arbeitete für die Beschaffung von Material, das mit direkten präparativen Verfahren nicht zu gewinnen ist.

Anderseits wurden viele Produkte unter gar nicht so besonders einfachen Verhältnissen auch bei rascher Herstellung ausgezeichnet reproduzierbar gefunden, und doch lagen in ihnen ersichtlich nicht definierte Verbindungen, sondern recht komplexe Systeme vor. Der Begriff „Aluminiumhydroxyd“ erfuhr infolgedessen eine empirische Ausweitung; Erscheinung und chemische Theorie strebten auseinander, während zugleich neue und andersartige Individuen mit dem Anspruch auf gesonderte Betrachtung hervortraten.

Wir hielten es daher für richtig, einmal das Opfer zu bringen und den konkreten Fall als ein Beispiel in solcher Art und Ausdehnung, wie es geschehen, zu studieren, um einen Begriff zu bekommen, wie weit die hier zutage tretende Individualisierung einer einfachen Verbindung als realer Körper und im Zusammenhange des chemischen Geschehens geht, worauf sie beruht und wie sie zustandekommt. Wir dürfen dabei erwähnen, dass unsere Versuche noch erheblich mehr Objekte und Erscheinungen einbezogen haben, als angeführt wurden, glauben aber, dass schon die in unserem Bericht berücksichtigten einiges zum Verständnis von komplexen Vorgängen und Stoffsystemen beitragen können, die in grundsätzlich gleicher Art sicher auch sonst eine Rolle spielen.

1. Systematisches zur Chemie des Aluminiumhydroxyds.

Die Tatsachen über das Aluminiumhydroxyd, wie es uns entgegengetreten ist, lassen sich unter verschiedenen Gesichtspunkten in bestehende Ordnungen und geläufige Begriffssysteme einfügen:

1. Der Erscheinungsform nach prägt sich der Gegensatz aus zwischen a) amorphen Gelen mit ausgesprochen kolloiden Eigenschaften, die ausschliesslich künstliche Produkte sind, b) krystallinen Körpern, die sich zum Teil auch in der Natur finden. Zur ersten Gruppe gehören die α - und β -Hydroxyde und das „Metahydroxyd“, zur zweiten Bayerit, Hydrargillit, Bauxit (Diaspor).

Die Zuordnung zur einen oder andern Gruppe richtet sich vorerst nur nach dem, was sich unmittelbarer Beobachtung aufdrängt, bzw. mikroskopisch sichtbar ist. Zwar geben einige Substanzen, die wir der ersten Gruppe zuweisen, schwache Röntgeninterferenzen, sind also in gewissem Grade geordnet; aber der Unterschied zwischen beiden Klassen ist markant und mindestens als erstes Ordnungsmittel brauchbar. Er wird auch von *Biltz* mit der Unterscheidung von „Hydraten erster und zweiter Art“ gemacht, wobei mit jenen Verbindungen gemeint sind, „die einen besonderen Gittertypus darstellen, sich durch grosse Beständigkeit auszeichnen und daher als Mineralien vorkommen“. Sie entsprechen unserer Gruppe b), die gleichzeitig den „ α “- und „ β “-Gittertypus nach *Böhm* umfasst.

Zwischen den insgesamt in beiden Gruppen unterscheidbaren Stoffarten sind Übergänge möglich und zwar: 1. von der amorphen zur krystallinen Reihe bei Verbindungen von entsprechendem Wassergehalt; 2. innerhalb der amorphen Reihe, wobei zwar bestimmte Verbindungen, bzw. Verbindungstypen unterscheidbar sind, aber ein stetiges Hinübergleiten vom Typ mit höchstem Wassergehalt (α) über „ β “ und Metahydroxyd bis zum Oxyd stattfindet und die Eigenschaften der Körper sich ohne scharfe Grenze ändern; 3. in der Reihe krystalliner Verbindungen, jedoch erst bei höherer Temperatur und sprungweise mit bestimmter Tension vom Hydrargillit zum Bauxit, wobei die Frage nach den chemischen Beziehungen zwischen den wasserarmen (Bauxit bzw. Diaspor) und den wasserreichen (Bayerit und Hydrargillit) und innerhalb beider Paare selbst offen zu lassen ist.

2. Nach den Bildungsweisen kann man folgende Gegenüberstellungen machen:

a) Die Grundverbindung der amorphen, kolloiden Reihe entsteht beim Zusammentreffen von Al^{+++} und OH^{-} Ionen, wobei wegen des äusserst kleinen Löslichkeitsproduktes die „Häufung“ völlig die „Ordnung“ überwiegt. Aus ihr bilden sich weitere kolloide oder krystalline Verbindungen topochemisch in Gelen, wobei der Form des Ausgangsstoffes die der Umwandlungsprodukte substituiert wird. — Die Umwandlungen gehen spontan in wässriger Suspension vor sich; sie werden durch Temperaturerhöhung, sowie osmotische und andere Wirkungen im Medium vorhandener Stoffe stark beschleunigt, können aber durch gewisse Elektrolyte auch verzögert werden. — Beim Eintrocknen (bei gewöhnlicher oder bei erhöhter Temperatur, eventuell unter vermindertem Druck) wird kontinuierlich Wasser abgegeben bis zu amorphem Oxyd.

b) Krystalline Körper entstehen aus den amorphen bei gewöhnlicher Temperatur in absehbarer Zeit höchstens vom ersten Gliede der Reihe (α) aus unmittelbar, besonders leicht bei schwacher Alkalität des Mediums, durch welche offenbar die im kolloiden Material unterdrückte spontane Keimbildung befördert wird. — Erhöhung der Temperatur bei gleichzeitiger Steigerung des p_H beschleunigt den Vorgang wesentlich (Mineralisierung von α beim Erhitzen mit Ammoniak). Dabei wird aber der stabilste Gittertyp (Hydrargillit) nicht erreicht, sondern die Ordnung führt nur zu dem weniger stabilen Bayerit. Hydrargillit bildet sich dagegen direkt aus molekularer Zerteilung in stark alkalischen Lösungen, die Aluminium als sauerstoffhaltiges Anion enthalten. — Für das wasserarme „Metahydroxyd“ genügt die Förderung der Keimbildung, welche durch die gleiche Temperatur, die auch die Wasserabspaltung bis zu dieser Stufe führt, veranlasst wird. (Bildung von künstlichem Bauxit im Einschlussrohr).

3. Auf Grund der chemischen Zusammensetzung, die wir durch das Mol-Verhältnis $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ wiedergeben, sind mit ziemlicher Sicherheit zu unterscheiden: Die krystallinen Formen $3 \text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$: Hydrargillit und Bayerit, $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$: Bauxit (und Diaspor) sowie das letzterer Formel entsprechende amorphe Metahydroxyd. — Für das α -Fällungsprodukt ist nach der Bildungsweise die Grundformel $3 \text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($= \text{Al}(\text{OH})_3$) mindestens wahrscheinlich; ob es in Form definierter Hydrate auftritt, ist nicht entschieden. Dasselbe gilt für die β -Produkte, die durch Wasseraustritt in den Grenzen $x (3 \text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3) - y \text{H}_2\text{O}$ ($x = 1, y = 2$) entstehen.

4. Die Frage der chemischen Konstitution ist mit der Ermittlung der Zusammensetzung natürlich nicht beantwortet. Man kann sich zwar begnügen, die einzelnen Substanzen als „Tonerde-Hydrate“ anzusehen (vgl. Einleitung zum ersten Teil), aber es wäre ein unangebrachter Verzicht, wenn man nicht versuchen wollte, durch Heranziehung bewährter und gewohnter Konstitutionsvorstellungen das Verständnis ihres Verhaltens und ihrer Bildung zu fördern.

Biltz hat nach den Analysendaten mit flüssigem Ammoniak getrockneter Produkte, die mit den Ergebnissen an acetontrockenen Körpern gut übereinstimmen, ein einfaches Schema unter Benutzung der Formulierungsweise der Komplexchemie aufgestellt. Hydrargillit und Bauxit, als selbständige, sehr beständige Gittertypen, werden geschrieben: $[\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}]$ und $[\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, das α -Hydroxyd $[\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, die Umwandlung $\alpha \rightarrow$ Metahydroxyd (Bauxit): $[\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + 2 \text{H}_2\text{O}$, diejenige zum Hydrargillit: $[\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Bauxithydrate } (\beta) \rightarrow [\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}]$.

Die Schreibweise veranschaulicht gewisse Zusammenhänge sowie die, von *Biltz* beobachtete Ersetzbarkeit von H_2O - gegen NH_3 -Molekeln in den verschiedenen Typen; aber *Willstätter* macht mit Recht geltend, dass sie die chemischen Unterschiede der verschiedenen Produkte nicht befriedigend wiedergibt. Wir fügen hinzu, dass sie auch nicht zum Verständnis der morphologischen Eigenschaften verhilft, die mit den chemischen Wandlungsprozessen aufs engste verknüpft sind.

Infolgedessen ziehen wir mit *Willstätter* für das ideale α die Formel $\text{Al}(\text{OH})_3$ vor, weil sie der Bildungsweise aus Al^{+++} und OH' entspricht und das Verhalten gegenüber verdünnten Säuren und Basen nach ihr naturgemäss erscheint. Auch die Möglichkeit gittermässiger Ordnung zu einer Verbindung der Zusammensetzung $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ ist mit ihr vorgesehen, da eine Betätigung von Restvalenzen freiliegender OH -Gruppen in dieser Richtung erwartet werden kann.

Wir möchten uns diese Ordnung am ehesten als eine koordinative Absättigung unter Selbstkomplexbildung zurechtlegen, was chemisch im einfachsten Falle

auf eine Polymerisation $\text{Al}(\text{OH})_3\text{Al}$ — entsprechend der in der Aluminiumchemie sonst geläufigen Doppelmolekelbildung (z. B. Al_2Cl_6 selbst im Dampfzustand) — hinauskäme, aber auch nur im Krystallzustande verwirklicht zu sein brauchte, wo Sondermolekeln vielleicht nicht mehr abgrenzbar sind. Der grosse Unterschied in den chemischen Eigenschaften von α -Hydroxyd und den krystallinen Formen gleicher Zusammensetzung würde dann jedenfalls verständlich.

Die Beschaffenheit eines frischen α -Präparates entspricht ganz dem, was man für den Niederschlag einer schwerlöslichen Molekelart zu erwarten hat, der mit grosser Häufungsgeschwindigkeit entsteht und bei dessen Bildung noch besondere, tiefer in der Molekular-konstitution begründete Umstände, speziell das Fehlen eines Dipol-momentes, die Ordnung erschweren: es ist ein lockeres Gel, in welchem auch die grösseren sichtbaren Flocken noch wieder flocken-artig unterteilt sind, wie an den beim Auswaschen entstehenden Peptisaten bis ins Ultramikroskopische verfolgt werden kann. —

Als Konstitutionsprinzip für die Verbindungen, zu denen die Umwandlung von α -Hydroxyd in der amorphen Reihe führt leuchtet wohl die Kondensation unter intramolekularer Wasserabspaltung am meisten ein. Das führt zu ihrer Formulierung als Polyhydroxyde, womit Bedingungen und Begleit-erscheinungen der Bildung sowie Analysendaten, der Produkte im Einklang stehen, wie ausführlich dargelegt wurde. — Besondere Eigentümlichkeiten wie die im Vergleich zu α -Hydroxyd erhöhte Fliessbarkeit und das optische Verhalten ausgefrorener Gelbruch-stücke deuten das Vorhandensein faserartig geordneter Partien im Gel an, die sich gut erklären lassen, wenn man sich die Kondensation zu Molekelketten erfolgt denkt. Die experimentellen Tatsachen begründen so wenigstens eine prinzipielle Konstitutionsvorstellung, welche Zusammensetzung, chemisches Verhalten und Erscheinungsform in plausiblen Zusammenhang setzt, auch für die β -Hydroxyde.

Beim Eintrocknen frischer Gele (bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur unter Fortführung des Wasserdampfes) führt die Kondensation durch die amorphe Reihe zum ebenfalls amorphen Metahydroxyd und schliesslich Oxyd. Wird dagegen die Suspension im geschlossenen Rohr auf $150\text{--}200^\circ$ erhitzt, so wird das Metahydroxyd als „künstlicher Bauxit“ krystallisiert erhalten.

Eine konstitutionschemische Erklärung hierzu kann darin liegen, dass in den Zwischengliedern der Kondensationsreihe die Bildung geordneter Keime teils durch die örtliche Gebundenheit des Vorgangs an das ungeordnete Gel, teils durch den Mangel an Dipoleigenschaften bei den kondensierten Molekeln erschwert ist. Erst wenn in den wasserärmeren Produkten Molekelverbände auftreten, deren Konfiguration die Ausbildung einfacher Dipole ermöglicht, wie dies für eine Verbindung $(\text{AlO})^+\text{OH}^-$ naheliegt, können sich auch wieder einfache Molekeln bilden. — Daher mag wohl das Metahydroxyd

als $(\text{AlO}_2\text{H})_n$ zunächst nur ein Glied am Ende der β -Kondensationsreihe sein. Bei erhöhter Temperatur tritt aber inmitten des wässrigen Mediums die Aufspaltung zugleich mit den kinetischen Voraussetzungen für eine Keimbildung ein. Infolgedessen erfolgt erst hier wieder eine Abzweigung zu der krystallinen Reihe.

5. Schliesslich kann die kolloidchemische Unterscheidung von hydrophilen und hydrophoben Substanzen auf die dispersen Systeme Anwendung finden, die im Bereich der Aluminiumhydroxydchemie auftreten. Die Sole, zu denen sich β -Hydroxyde zer teilen, entsprechen solchen von ausgesprochen hydrophilen Körpern; hochdispenser Bayerit, wie er als Umwandlungsprodukt von α -Hydroxyd in schwach alkalischer Flüssigkeit auftritt, muss als hydrophobes Material angesehen werden. Die Charakterisierung beider Arten wurde ausführlich gegeben; die Entstehungsbedingungen der Bayeritsole und ihre tatsächliche Beschaffenheit weisen Eigentümlichkeiten auf, deretwegen sie erst im folgenden Abschnitt dieses Rückblickes nochmals kurz gekennzeichnet werden.

2. Individualisierung der Aluminiumhydroxyde.

Die vorstehende Übersicht zeigt, dass die behandelten Substanzen sich grundsätzlich auf bestimmte Verbindungen bzw. Verbindungstypen zurückführen oder nach sonst bei der Stoffeinteilung gebräuchlichen Merkmalen gruppieren lassen. Wir können uns also bei ihrer Charakterisierung durchaus innerhalb üblicher physikalisch-chemischer Beschreibungsweisen bewegen.

Aber ebenso sicher ist, dass auf diesem Wege die Eigenart der verschiedenen Substanztypen, wie sie real hervortreten, nicht ausreichend oder auch nur in den objektiv wesentlichen Zügen gekennzeichnet werden kann. Denn selbst wenn davon abgesehen wird, dass verschiedenartige, für sich betrachtbare Eigenschaften sich gegenseitig bedingen, beeinflussen oder abwandeln, bleibt augenfällig, dass jene Typen mit der Darstellungsart variieren, dass sie sich diesen Variationen entsprechend zu anderen differenzierbaren Substanzarten und Körpern weiterentwickeln, und dass sie vielfach überhaupt nur als chemisch und morphologisch uneinheitliche Systeme in die Erscheinung treten, die doch in einem anderen Sinne selbständige Individuen sind.

Die Frage der Individualität, die — was wohl nicht besonders betont zu werden braucht, — als eine gesetzmässige, funktionelle und nicht etwa als eine bloss durch präparative Unzulänglichkeiten oder Abweichungen von Mittelwerten veranlasste zu verstehen ist, wird daher akut: Was macht die individuellen Unterschiede aus? Wie kommen sie zustande?

Eine erste Antwort ergibt sich durch Aufzählung einiger Formen und Ausgangspunkte der Individualisierung bei unserem Material.

Wir nennen: 1. Das Auftreten von Mischkörpern mit selbständigen Eigenschaften; 2. die Relativierung der Eigenschaften einheitlicher Substanzen unter Einflüssen, die durch die stoffliche Beschaffenheit der Bildungssysteme oder sonst vom Medium aus vermittelt werden; 3. Dispersitätsunterschiede, die ebenfalls durch die Bildungsbedingungen veranlasst sind; 4. die Variationsbreite in der Organisation abgegrenzter Gebilde, die ihren Ausdruck in deren Gestalt oder der Art ihrer Fortentwicklung findet.

Hierzu führen wir im einzelnen nochmals folgendes an: 1. Ein ausgezeichnetes Beispiel für einen „Mischkörper“, der als Individuum genommen werden muss, weil er einen bestimmten Komplex von Eigenschaften aufweist, liegt im „ γ -Hydroxyd“ vor; es wurde ja gerade deswegen von *Willstätter* als eine chemisch definierte Substanz beschrieben. In Wahrheit hat man es mit einem speziellen Typus von inhomogenem Gelmaterial zu tun, in welchem ein disperser, hydrophober Körper durch eine ihm chemisch verwandte hydrophile Substanz zerteilt gehalten wird. Beide sind spontan aus dem gleichen Ausgangsstoff hervorgegangen, aber ihr Mengenverhältnis und ebenso Grad und Art der Dispersität variieren mit der relativen Bildungsgeschwindigkeit beider, wie sich bei der Zerteilung zum Sol zeigt.

Zu einem anderen uneinheitlichen System, dem sich eine gewisse Selbständigkeit nicht absprechen lässt, führt das erste Stadium der Umwandlung von α -Hydroxyd: der $\{\alpha/\beta\}$ -Mischkörper gelangt, nach seiner Angreifbarkeit durch Säure und Ammoniak beurteilt, bald in einen relativ stationären Zustand. Aber wenn dieser erreicht ist, spielen sich in ihm doch noch spezifische Prozesse ab: nicht nur ein langsamer Fortgang der chemischen Kondensation, sondern auch die Bayerit-Bildung, auf der die „ γ “-Bildung beruht, — beide in funktioneller Abhängigkeit voneinander auf Grund der synäretischen Entmischung, die zum Vorschein bringt, dass α vorhanden, wenn der an sich grosse Löslichkeitsunterschied, der im einheitlichen Zustande α vor β auszeichnet, sich kaum noch geltend macht.

Andererseits besteht für die Abgrenzung auf Grund des chemischen Verhaltens des $\{\alpha/\beta\}$ -Produktes eine ziemliche Spannweite, denn verschiedenartige und verschieden konzentrierte Agentien ziehen jedes eine andere Trennungslinie gegenüber „ α “ und „ β “; jenes ist also, ebenso wie es *Willstätter* für α und β selbst bemerkt, ein „experimenteller Begriff“ nach der chemischen Angreifbarkeit, während es doch, wie die oben erwähnten Veränderungsmöglichkeiten zeigen, mehr ist als hiemit gesagt wird.

Ähnlich stellt das in der Kondensation über den $\{\alpha/\beta\}$ -Körper hinaus fortgeschrittene β ein Mischprodukt dar. Es liegt vor,

wenn Reaktionen, die α (und $\{\alpha/\beta\}$) kennzeichnen, verschwunden sind, ist also zunächst ebenfalls ein experimenteller Begriff. Nach vergleichbaren Zeiten unter gleichen Bedingungen weist es nahe übereinstimmende Zusammensetzung und Beschaffenheit auf; aber der „quasi-stationäre“ Zustand verschiebt sich langsam von selbst, rasch bei einer höheren Temperatur zu abermals relativ-stationären Systemen, die sich ihrerseits wieder gegen verschiedene Agentien verschieden verhalten: die Kolloidisierung mit Salzsäure erfolgt schnell und gleichartig, ihr folgt jedoch eine je nach dem erreichten Zustand und der Konzentration der Säure raschere oder langsamere Überführung in molekulare Lösung, und unter der Wirkung schwachen Alkalis kann in langen Zeiten eine ebenso abgestufte „ γ -Bildung“ beobachtet werden, die jedenfalls eine ungleiche Hydrolyse von β -Produkten zur Voraussetzung hat, unterstützt von der synäretischen Sonderung für β und α .

Man wird nach allem den β -Gelen am besten gerecht, wenn man sie als Mischgebilde aus „grossen Molekelarten“ von verschieden hohem Kondensationsgrad und daher verschiedener Kettenlänge auffasst, die in ihrer Gesamtheit Körper von recht ähnlichen Eigenschaften konstituieren, aber doch deren Individualisierung einen beträchtlichen Spielraum geben.

2. Für eine andere Art der Individualisierung eines bestimmten Verbindungstyps, die man wohl spezieller als „Relativierung“ desselben bezeichnen darf, sehen wir ein Beispiel in den feinen Unterschieden, die α -Hydroxyde aufweisen, je nachdem sie aus einem schwach sauren oder schwach basischen Medium stammen: man erhält, wie gezeigt wurde, „saure“ bzw. „basische“ α -Gele infolge der Aufnahme sehr kleiner Mengen von Bestandteilen aus dem Elektrolyten.

Der Effekt ist nicht identisch z. B. mit der Auf- oder Umladung von Gelen durch nachträgliche Ionen-Adsorption, obgleich er die gleiche Grundlage haben kann; denn der Umstand, dass die Adsorption schon während der Entstehung des Gels, besonders bei diachroner Bildung desselben, als eine Austauschreaktion erfolgt, verändert die Gelsubstanz gewissermassen schon von innen heraus.

Die typische chemische Reaktionsfähigkeit des α -Hydroxyds gegenüber Ammoniak und Säure sowie seine spontane Umwandbarkeit ist nicht beeinflusst; die Differenzen kommen erst im Potential gegen das Medium zum Vorschein und machen sich dort geltend, wo Wirkungen mit diesem zusammenhängen. Der Fremdstoffgehalt gehört sozusagen der durch ihn individualisierten Substanz als etwas Wesentliches an, insofern er sich nicht entfernen lässt, ohne gleichzeitige weitergehende Veränderung derselben.

Entsprechend „relativiertes“ α -Hydroxyd liegt in den durch SO_4 oder Kohlendioxyd „geschützten“ Gelen vor; sie reagieren

gegen Säure und Ammoniak wie eben α -Hydroxyd, aber die Umwandlung zu β kann fast unterdrückt sein.

3. In welcher Weise eine Individualisierung von Produkten durch Unterschiede in der Art und dem Grade der Dispersität herbeigeführt wird, wurde in der Wirkung beschrieben, die das verschiedene Tempo der diachronen Bildung von α -Hydroxyd bei der elektrolytischen Darstellung hat. Die mit verschiedener Stromdichte erzeugten „homologen“ Fällungen sind typische α -Hydroxyde; aber sie differenzieren sich in der Gelbeschaffenheit und der Geschwindigkeit ihrer Umwandlung, und die Unterschiede leben in den Umwandlungsprodukten fort, deren Eigenschaften vom Ausgangskörper abhängig bleiben.

4. Individuell differenziert nach ihrem Ausgangsstoff erweisen sich schliesslich auch die somatoiden Bildungsformen. Dass auch sie „Mischkörper“ sind, tritt an Bedeutung hinter der Tatsache, dass man es mit organisierten Gebilden zu tun hat, zurück. Die Körper, die von verschiedenem Material herkommen, zeigen alle das gleiche Organisationsprinzip, dieselbe Art der inneren Gliederung und äusseren Umgrenzung, aber es sind feinere Gestaltsunterschiede vorhanden. Wo diese nicht unmittelbar sichtbar sind, treten sie in der Art ihrer Fortentwicklung hervor, — beim faserigen Auswachsen, bei der Bildung von Aggregationsformen, bei der Umgestaltung in der Richtung auf Krystalle, wie es ausführlich geschildert wurde.

Die Existenz dessen, was hier als „Individualisierung von Verbindungstypen“ in dem Sinne zusammengefasst wurde, dass notorisch uneinheitliche Substanzen als gewissermassen selbständige Stoffarten betrachtet werden, lässt sich nach allem nicht bezweifeln.

Ihre Berücksichtigung bedeutet zugleich eine Relativierung des ideellen, in einer bestimmten Formel zum Ausdruck gebrachten Stoffbegriffs. Der Weg, auf den es führt, wenn das nach seiner prinzipiellen Seite erwogen wird, soll hier nicht weiter verfolgt werden.

Die näherliegende Frage ist: wie findet man sich mit der Individualisierung ab? Mit andern Worten, wie kann die Beschreibung, losgelöst vom rein Empirischen des einzelnen Falles und Objektes, wieder die Wirklichkeit in allgemein gültiger Form zur Darstellung bringen?

Man kann hierzu versuchen, die den Molekularformeln zugrunde gelegten Vorstellungen auszubauen und zu verfeinerten Valenz- oder komplexchemischen, atomtheoretischen oder dynamischen Formeln zu kommen, und es würde wahrscheinlich gelingen, eine Anzahl der erwähnten Individualisierungserscheinungen auf diese Weise zu beschreiben.

Aber es ist wohl auch eine grundsätzlich andere Betrachtungsweise möglich, die dennoch keineswegs Widerspruch und Ablehnung gegenüber dem, was molekularchemisch feststellbar und ausdrückbar ist, bedeutet, sondern nur darauf ausgeht, die Individualisierung als gesetzliche, funktionelle Erscheinung, d. h. in Abhängigkeit von Genese- und Zustandsbedingungen in die Charakterisierung der Stoffarten einzubeziehen.

Hierzu sind mehr und andersartige „Koordinaten“ nötig, als man sonst anwendet. Auch wird man zuerst die allgemeinen Prinzipien herausarbeiten müssen, denen die genetische Stoffbildung folgt, und dazu wieder wird es notwendig sein, den Blick auf die „Struktur“, das gesetzlich „Gestalthafte“ in Bedingungskomplexen zu richten, wie sie durch die Vorgangskombinationen und Stoffgruppierungen bei genetischen Bildungsprozessen gegeben sind.

Die Untersuchungen, über die hier berichtet wird, bemühen sich um dies Problem. Über ihre Bedeutung entscheidet letzten Endes die Zweckmässigkeit. Wir glauben, dass wenigstens das Bedürfnis nach einer solchen Betrachtungsweise besteht, denn es folgt aus der Notwendigkeit, die Stoffe so zu sehen, wie sie im realen Geschehen auftreten, weil auch erst dann möglich wird, zu sehen, wie sie sich weiterhin als Reaktionsteilnehmer in ihm verhalten. Eines aber ist vom anderen nicht zu trennen, wenn man den Ablauf natürlicher Stoffbildungsprozesse verstehen will.

Die „Experimentierkunst des Chemikers“ in Ehren! Sie liefert saubere Teile in die Hand; jedoch nur indem sie natürliche Zusammenhänge aufhebt, und man wird fragen dürfen, ob es nicht ebenso berechtigt ist, Gesamterscheinungen zu betrachten, die „mehr sind als die Summe ihrer Teile“.

INHALTSÜBERSICHT.

Erster Teil (Helv. 14, 3 (1931)):

- I. Einleitung. — „Chemische Gestalten“.
- II. Zum Stande der Chemie des Aluminiumhydroxyds.
 1. Ältere molekularchemische Gesichtspunkte.
 2. Kolloidchemische Auffassung.
 3. Erneuerung der chemischen Betrachtungsweise.
 4. Krystallochemische Befunde.
 5. Genetische Betrachtung.
- III. Speziellere Fassung der Aufgabe. — Arbeitsweise.
- IV. Versuche.
 - A. Elektrolytische Darstellung von Aluminiumhydroxyd. — Zur Kritik der Methode.
 - B. Übersicht über die Produkte und ihre Beziehungen zueinander.
 - C. Chemische und kolloidchemische Untersuchung der Produkte.
 1. Eigenschaften und Verhalten des elektrolytisch gefällten α -Hydroxyds.
 - a) Allgemeine Beschaffenheit.
 - b) Verhalten zu Agentien.

- c) Kolloidisierung.
- d) Elektrolytisches Verhalten.
- e) Adsorptionswirkungen.
- f) Topochemische Beeinflussungen von Reaktionen.
- g) Chemische Zusammensetzung.
- 2. Die Umwandlung $\alpha \rightarrow \beta$ -Hydroxyd.
 - a) Verlauf der Alterung. — Strukturänderung des Gels.
 - b) Änderung chemischer Eigenschaften.
 - c) Charakteristik der β -Produkte.
 - d) Wirkung des Einfrierens auf α - und β -Gele.
 - e) Verhalten im Potentialgefälle.
 - f) Analysen.
 - g) Beschleunigung der $\alpha \rightarrow \beta$ -Umwandlung.
 - h) Die Verzögerung der $\alpha \rightarrow \beta$ -Umwandlung.
- 3. Die $\alpha \rightarrow \gamma$ -Umwandlung.
- 4. Einfluss der Bildungsgeschwindigkeit und des Dispersitätsgrades auf die Eigenschaften von α -, β -, γ -Hydroxyd.
- D. Potentiometrische Messungen.
 - 1. p_H -Messungen in der Bildungsflüssigkeit.
 - 2. p_H -Messungen an ausgewaschenen Produkten.

Zweiter Teil (Helv. 14, 305 (1931)):

V. Bildung von Aluminiumhydroxyd in elektrolytfreier Flüssigkeit.

- 1. Aktivierung von Aluminium mit Quecksilber.
- 2. Aktivierung von Aluminium bei negativer Polarisierung.

VI. Darstellung von Aluminiumhydroxyd nach anderen Verfahren.

A. Fällung von Aluminiumsalzlösungen.

- 1. Fällung in verdünnten Salzlösungen.
- 2. Fällung in Aluminiumsalzlösungen.
- 3. Aluminiumhydroxydfällung in höchstmöglicher Konzentration.
Pseudomorphe Umbildung von Ammoniumalaun.
Röntgenographisches.

B. Produkte aus Aluminatlösungen.

Dritter Teil (Helv. 14, 330 (1931)):

VII. Spezielle Morphologie somatoider Bildungen.

- 1. Somatoide Bildungsformen.
- 2. Untersuchungsmaterial und -Methode.
- 3. Beobachtungen.
 - a) Die Gestalt der Somatoide.
 - b) Entstehungsweise der Somatoide.
 - c) Weiterentwicklung der Somatoide in Nährlösung.
 - d) Aggregation von Somatoiden.
 - e) Umkrystallisation von Somatoiden.
 - f) Gestörte Somatoidbildung.

VIII. Schlussbetrachtung und Zusammenfassung.

- 1. Systematisches zur Chemie des Aluminiumhydroxyds.
- 2. Individualisierung des Aluminiumhydroxyds.

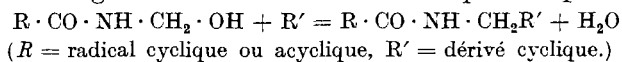
Anorg. Laboratorium der Universität Bern.

Etude sur les condensations de la diméthylol-urée avec les dérivés du benzène et du naphthalène¹⁾

par Henri de Diesbach, Oskar Wanger et Andreas von Stockalper.

(29. I. 31.)

Dans différentes publications *Einhorn* et ses élèves²⁾ ont montré combien les combinaisons méthyloliques des amides d'acides, c'est-à-dire leurs produits de condensation avec l'aldéhyde formique, étaient en mesure de réagir avec des dérivés benzéniques d'après le schéma:



L'un de nous a depuis étendu cette réaction aux dérivés de l'antraquinone³⁾.

Or, tandis que par saponification des composés étudiés, *Einhorn* obtenait, comme il était à prévoir, des benzylamines substituées, les saponifications des dérivés anthraquinoniques correspondants conduisaient à des amines peu stables qui, suivant le mode de saponification employé, formaient par condensation de deux molécules des dérivés de la dianthraquinonyl-éthylène-diamine, ou par perte sub-séquente d'azote des dérivés du dianthraquinonyl-éthylène. Il nous semblait donc intéressant de rechercher quels seraient les résultats d'une saponification dans le groupe du naphthalène. Dans ses nombreux travaux *Einhorn* n'a décrit que deux produits de cette sorte, obtenus par condensation de la méthyl-chloro-acétamide et la méthylol-benzamide avec le 2-naphtol.

Une seconde question retenait notre attention. *Einhorn* et *Hamburger*⁴⁾ ont préparé la diméthylol-urée par addition de deux molécules d'aldéhyde formique à une molécule d'urée, mais ils n'ont effectué aucune condensation ultérieure avec ce nouveau produit. Nous avons entrepris cette étude, la saponification des produits obtenus pouvant suivre une autre voie que celle observée jusqu'ici. Pour plus de simplicité nous diviserons notre étude en trois parties:

I. Action de la diméthylol-urée sur les dérivés du benzène.

II. Action d'autres combinaisons méthyloliques sur les dérivés du naphthalène.

III. Action de la diméthylol-urée sur les dérivés du naphthalène.

¹⁾ Nous tenons à remercier la Direction de la Société pour l'Industrie chimique à Bâle qui a facilité nos travaux en mettant à notre disposition de nombreux produits chimiques.

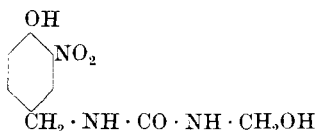
²⁾ A. 343, 250 (1905); 361, 125 (1908).

³⁾ Helv. 11, 1098 (1928); 13, 120 (1930).

⁴⁾ B. 41, 24 (1908).

Nous sommes en présence d'un dinitro-dioxy-diphényl-méthane. Le produit insoluble dans l'acide acétique et fondant à 200° correspond au dinitro-dioxy-diphényl-méthane décrit dans la littérature¹⁾ et que l'on obtient en faisant agir l'aldéhyde formique sur l'o-nitrophénol en solution d'acide sulfurique concentré. Nous supposons que le dérivé fondant à 228° est le vrai dérivé, tandis que celui qui fond à 200° est un polymère dû à l'action de l'acide sulfurique concentré, son insolubilité correspondant peu à un corps de formule monomoléculaire.

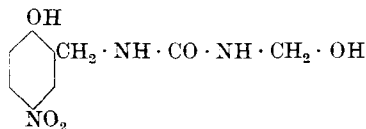
2. α -(Oxyméthyl)- β -(4-oxy-5-nitro-benzyl)-urée.



Si l'on opère en solution plus diluée, c'est-à-dire en prenant 100 gr. d'acide sulfurique concentré et 100 gr. d'acide acétique pour 14 gr. d'o-nitrophénol et 6 gr. de diméthylol-urée, il ne se forme pas de dérivé du diphénylméthane. Par contre, la diméthylol-urée ne réagit qu'unilatéralement. Le produit obtenu est isolé comme dans l'exemple précédent, mais il ne peut être cristallisé, car il subit une décomposition. Il forme une poudre jaune se décomposant sans fondre à 128°.

0,1493 gr. subst. ont donné 24,6 cm³ N₂ (17°, 704 mm.)
 C₉H₁₁O₅N₃ Calculé N 17,43 Trouvé N 17,68%

3. α -(Oxyméthyl)- β -(2-oxy-5-nitro-benzyl)-urée.



On dissout 1 gr. (1 Mol.) de p-nitrophénol dans 5 gr. d'acide sulfurique concentré et on ajoute, en refroidissant avec de la glace, 0,86 gr. (1 Mol.) de diméthylol-urée. Après deux jours on coule sur de la glace pilée, on filtre et on lave le précipité. Pour le purifier on le dissout dans de l'alcali caustique et on le reprécipite de cette solution par un acide minéral. Le produit jaune ainsi obtenu fond à 181°.

0,1960 gr. subst. ont donné 32 cm³ N₂ (17°, 704 mm.)
 C₉H₁₁O₅N₃ Calculé N 17,43 Trouvé N 17,52%

En faisant agir 2 molécules de p-nitrophénol sur une molécule de diméthylol-urée en solution acétique-sulfurique, comme il a été

¹⁾ D. R. P. 76490; Frdl. 3, 76.

indiqué sous 1), on obtient le produit symétrique, soit la (2, 2'-dioxy-5, 5'-dinitro-dibenzyl)-urée, sous forme de poudre jaune clair fondant à 198°.

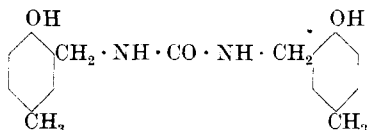
0,1509 gr. subst. ont donné 0,4507 gr. CO₂ et 0,1083 gr. H₂O

0,1583 gr. subst. ont donné 22,6 cm³ N₂ (15°, 710 mm.)

C₁₈H₁₄O₇N₄ Calculé C 49,71 H 3,89 N 15,47%

Trouvé „ 50,26 „ 4,12 „ 15,38%

4. (2, 2'-Dioxy-5, 5'-diméthyl-dibenzyl)-urée sym.



On fait passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux en agitant et en refroidissant dans une solution de 12 gr. de p-crésol et de 6 gr. de diméthylol-urée dans 200 cm³ d'alcool à 60% jusqu'à saturation. Après deux jours de repos on coule la solution dans 2—3 litres d'eau, on filtre le précipité qui s'est formé, on le lave à l'eau et on le sèche dans le vide. Le produit ainsi obtenu forme une poudre blanche, soluble dans l'alcool, l'acétone et l'acide acétique, insoluble dans le benzène et l'éther. Il fond de 165—167° et n'a pu être cristallisé.

0,1807 gr. subst. ont donné 0,4507 gr. CO₂ et 0,1083 gr. H₂O

0,1416 gr. subst. ont donné 12,8 cm³ N₂ (17,5°, 705 mm.)

C₁₇H₂₀O₃N₂ Calculé C 67,96 H 6,71 N 9,33%

Trouvé „ 68,02 „ 6,71 „ 9,68%

Si l'on effectue la condensation dans un alcool plus dilué et avec un fort excès de p-crésol, le produit obtenu contient une molécule de crésol de cristallisation qui peut être enlevée par distillation dans la vapeur d'eau.

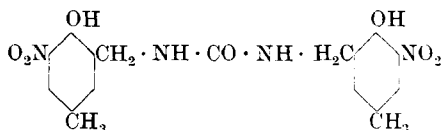
0,1824 gr. subst. ont donné 0,4727 gr. CO₂ et 0,1153 gr. H₂O

0,2078 gr. subst. ont donné 13,1 cm³ N₂ (17°, 707 mm.)

C₁₇H₂₀O₃N₂ + C₇H₈O Calculé C 70,57 H 6,90 N 6,86%

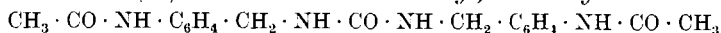
Trouvé „ 70,70 „ 7,07 „ 6,75%

5. (3, 3'-Diméthyl-5, 5'-dinitro-6, 6'-dioxy-dibenzyl)-urée sym.



On dissout 3 gr. de 3-nitro-4-oxy-1-méthylbenzène dans un mélange de 40 gr. d'acide sulfurique concentré et de 40 gr. d'acide acétique. On ajoute en refroidissant et en agitant 1,2 gr. de diméthylol-urée. Dès que celle-ci s'est dissoute, on ajoute 20 gr. d'acide sulfurique concentré et on laisse reposer pendant deux jours. On

9. (4,4'-Diacétamino-dibenzyl)-urée sym.



On introduit peu à peu dans une solution de 14 gr. d'acétanilide dans 50 gr. d'acide sulfurique concentré à -5° 6 gr. de diméthylol-urée, puis on ajoute à la même température 20 gr. d'acide acétique. Après un jour de repos, on coule dans l'eau, on filtre, on lave le précipité qui s'est formé et on le sèche dans le vide. On cristallise le produit d'abord dans l'alcool, puis dans l'acide acétique à 30%.

Le dérivé obtenu forme des aiguilles blanches fondant à 242° avec une décomposition. Il contient de l'eau de cristallisation que l'on élimine par séchage à 150° .

0,1320 gr. subst. ont donné 0,3126 gr. CO_2 et 0,0760 gr. H_2O

0,1334 gr. subst. ont donné 19,1 cm^3 N_2 (16° , 712 mm.)

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{N}_4$ Calculé C 64,39 H 6,26 N 15,82%

Trouvé „ 64,59 „ 6,44 „ 15,62%

Si l'on remplace dans l'exemple précédent l'acétanilide par la p-acéto-toluidide, on obtient la (5,5'-diacétamino-2,2'-diméthyl-dibenzyl)-urée sym. sous forme d'aiguilles blanches fondant à 270° .

0,2952 gr. subst. ont donné 0,2952 gr. CO_2 et 0,0772 gr. H_2O

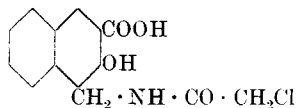
0,1458 gr. subst. ont donné 19,4 cm^3 N_2 (13° , 712 mm.)

$\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{N}_4$ Calculé C 65,93 H 6,85 N 14,66%

Trouvé „ 65,99 „ 7,08 „ 14,69%

II. Action des combinaisons méthyloliques sur les dérivés du naphthalène.

Comme nous l'avons mentionné plus haut, *Einhorn* a condensé le 2-naphtol avec la méthylol-benzamide et la méthylol-chloro-acétamide¹⁾. Nous avons étendu cette réaction aux acides oxynaphtoïques. La condensation s'opère en dissolvant les composantes dans de l'alcool que l'on sature à froid par de l'acide chlorhydrique gazeux. On purifie le produit de réaction par cristallisation dans l'alcool. Nous avons obtenu ainsi par condensation de l'acide 2-oxy-3-naphtoïque avec la méthylol-chloro-acétamide l'acide 1-chloro-acétyl-aminométhyl-2-oxy-3-naphtoïque



sous forme d'aiguilles jaunâtres fondant à $239-240^\circ$.

0,1518 gr. subst. ont donné 7,1 cm^3 N_2 (16° , 700 mm.)

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{NCl}$ Calculé N 4,77 Trouvé N 5,08%

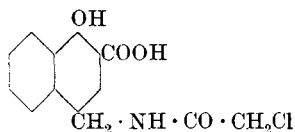
Avec la méthylol-benzamide on obtient l'acide 1-benzoyl-aminométhyl-2-oxy-3-naphtoïque sous forme d'une poudre jaune fondant à $219-220^\circ$.

0,1644 gr. subst. ont donné 6,95 cm^3 N_2 (17° , 711 mm.)

$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}$ Calculé N 4,41 Trouvé N 4,55%

¹⁾ A. 361, 161 (1908).

L'acide 1-oxy-2-naphtoïque a donné avec la méthylol-chloro-acétamide l'acide 1-chloro-acétyl-aminométhyl-4-oxy-3-naphtoïque



sous forme d'aiguilles grisâtres fondant à 219—220°.

0,1188 gr. subst. ont donné 5,7 cm³ N₂ (15,5°, 711 mm.)

C₁₄H₁₂O₄NCl Calculé N 4,77 Trouvé N 5,24%

La méthylol-benzamide réagit deux fois avec l'acide 1-oxy-2-naphtoïque; nous croyons que le second point d'attaque est en « péri » par rapport au groupe hydroxylique. On obtient l'acide 1, 5²-di(benzoyl-aminométhyl)-4-oxy-3-naphtoïque sous forme d'aiguilles brunâtres fondant à 219°.

0,1781 gr. subst. ont donné 0,4676 gr. CO₂ et 0,0787 gr. H₂O

0,1290 gr. subst. ont donné 7,8 cm³ N₂ (19°, 706 mm.)

C₂₇H₂₂O₅N₂ Calculé C 71,37 H 4,84 N 6,16%

Trouvé „ 71,63 „ 4,94 „ 6,43%

Saponification. En chauffant le produit de condensation de la méthylol-chloro-acétamide et du 2-naphtol avec un mélange d'acide chlorhydrique aqueux et d'alcool, *Einhorn* a obtenu l'amine correspondante, soit la C-(2-oxynaphtyl-1)-méthylamine, appelée par lui « oxy-naphto-benzylamine », sous forme de son sel chlorhydrique. Cette saponification a réussi parce que le groupe chloracétylé se scinde facilement. Nous avons constaté que si l'on effectue la saponification avec de l'acide chlorhydrique aqueux concentré à l'ébullition, la quantité d'amine obtenue diminue et il se forme du 2, 2'-dioxy-dinaphtyl-méthane.

Si l'on effectue la saponification à 150° en tube scellé on obtient des produits de polymérisation du dioxy-dinaphtyl-méthane insolubles dans les alcalis. On obtient les mêmes produits, si on traite le dioxy-dinaphtyl-méthane lui-même ou l'amine libre, de la même manière. Il en faut conclure que l'amine obtenue par *Einhorn* est peu stable.

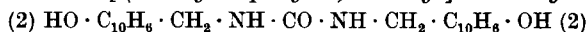
Cette transformation en dioxy-dinaphtyl-méthane a aussi lieu en solution alcaline. Si on cuit la C-(2-oxynaphtyl-1)-méthylamine avec de la soude caustique il se dégage de l'ammoniac et de la méthylamine et l'on obtient également du dioxy-dinaphtyl-méthane. Quant aux produits que nous avons préparés en vue de la saponification, celle-ci n'ayant lieu qu'à haute température, il n'a été obtenu que des produits de polymérisation exempts d'azote et insolubles dans les alcalis provenant probablement de la formation intermédiaire de dérivés du dioxy-dinaphtyl-méthane et qui n'ont pas été identifiés.

III. Actions de la diméthylol-urée sur les dérivés du naphthalène.

Comme cela a été le cas pour les dérivés du benzène, la diméthylol-urée peut réagir unilatéralement ou symétriquement. Ce dernier cas se produit pour le 2-naphtol et ses dérivés. Pour le 1-naphtol et ses dérivés les deux cas peuvent se présenter, mais comme une molécule de 1-naphtol ou de ses dérivés peut se combiner à une ou deux molécules de diméthylol-urée il s'en suit des produits de réaction souvent compliqués et difficiles à identifier.

Mais le phénomène le plus surprenant est la saponification des produits de condensation de la diméthylol-urée avec les dérivés du naphthalène. On n'obtient ni les amines correspondantes, ni des dérivés du dinaphtyl-méthane, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, mais des dérivés du *dinaphtyl-éthane*. Ce résultat se rapproche de ceux obtenus dans le groupe de l'antraquinone ou les saponifications donnaient des dérivés du dianthraquinonyl-éthane ou du dianthraquinonyl-éthylène. La ressemblance s'accroît en ceci: les groupes aminogènes ne sont pas éliminés comme ammoniac, mais très probablement sous forme d'azote.

1. Bis-[(2-oxy-naphtyl-1)-méthyl]-urée sym.



On mélange une solution de 2,9 gr. de 2-naphtol dans 100 cm³ d'alcool à 50 % avec une solution de 4,8 gr. de diméthylol-urée dans 100 cm³ d'alcool à 50 % et on sature le mélange, au-dessous de 20°, par de l'acide chlorhydrique gazeux. Il se dépose un précipité que l'on essore après un jour de repos. Pour enlever les produits secondaires (dérivés du dinaphtyl-méthane) on triture la masse avec du benzène froid, puis on la chauffe avec du benzène. Le résidu est dissous dans de l'alcool et précipité par l'eau de cette solution. On peut le cristalliser dans l'alcool dilué.

Le produit forme une poudre blanche fondant à 205°. Il est insoluble dans l'eau, le benzène et l'éther, soluble dans l'alcool, l'acide acétique et les alcalis caustiques. Par addition de ferri-cyanure de potassium à cette solution il précipite un produit d'oxydation jaune qui n'a pas été étudié. Cette réaction est générale pour les dérivés que nous décrirons dans la suite.

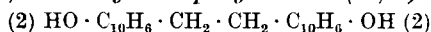
0,1614 gr. subst. ont donné 0,4398 gr. CO₂ et 0,0834 gr. H₂O

0,1785 gr. subst. ont donné 12 cm³ N₂ (19°, 709 mm.)

C₂₃H₂₀O₃N₂ Calculé C 74,19 H 5,57 N 7,56°

Trouvé „ 74,20 „ 5,78 „ 7,49°

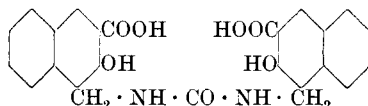
2. 2,2'-Dioxy-dinaphtyl-éthane(1,1') sym.



Si l'on cuit pendant trois heures au réfrigérant ascendant la bis-[(2-oxy-naphtyl-1)-méthyl]-urée sym. avec de l'acide chlor-

hydrique concentré ou de l'acide chlorhydrique mélangé d'alcool, il se forme le 2, 2'-dioxy-dinaphtyl-éthane(1, 1') de point de fusion 252—254°, dont le dérivé diacétylé fond à 232—233°. Le produit est identique avec celui qu'ont préparé *R. Pummerer* et *E. Cherbuliez*¹⁾ en partant du 1-méthyl-2-naphtol.

3. *Bis-[(2-oxy-3-carboxy-naphtyl-1)-méthyl]-urée sym.*



On dissout 15 gr. d'acide 2-oxy-3-naphtoïque dans 300 cm³ d'alcool, on ajoute à cette solution une solution de 5 gr. de diméthylol-urée dans 60 cm³ d'alcool à 60 % et on sature à froid par de l'acide chlorhydrique gazeux. Après deux jours on essore le précipité et on le cuit avec de l'alcool pour enlever les produits originels.

L'acide obtenu fond à 264—265° et est pratiquement insoluble dans les dissolvants organiques.

0,1251 gr. subst. ont donné 6,6 cm³ N₂ (21°, 717 mm.)

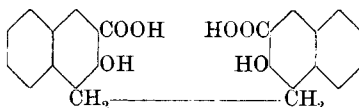
C₂₅H₂₀O₇N₂ Calculé N 6,08 Trouvé N 5,70%

On obtient l'éther diéthylique de cet acide en condensant de la même manière l'éther éthylique de l'acide 2-oxy-3-naphtoïque préparé d'après *N. Rosenberg*²⁾. Le produit de réaction que l'on cristallise dans le nitrobenzène fond à 261°.

0,1322 gr. subst. ont donné 7 cm³ N₂ (18°, 713 mm.)

C₂₉H₂₈ON₂ Calculé N 5,42 Trouvé N 5,72%

4. *Acide 2,2'-dioxy-dinaphtyl-éthane-(1,1')-dicarbonique(3,3').*



On suspend 2 gr. de l'acide précédent dans 100 cm³ d'alcool et on sature à l'ébullition par de l'acide chlorhydrique gazeux. La substance entre en solution. On coule cette solution dans beaucoup d'eau, on essore le précipité qui s'est déposé, on purifie le produit par solution dans le carbonate de sodium, reprécipitation par un acide et cuisson avec de l'acide acétique dans lequel il est insoluble.

Le dérivé éthanique ainsi obtenu forme une poudre jaune fondant à 295°. Il est insoluble dans les dissolvants organiques et contient une molécule d'eau qu'il ne perd pas encore à 110°. Il se dissout, il est vrai, dans l'alcool éthylique et ceci parce qu'il additionne facilement de l'alcool. Si l'on évapore cette solution alcoolique, on obtient une masse pâteuse qui se dissout à froid dans le benzène,

¹⁾ B. 52, 1393 (1919).

²⁾ B. 25, 3634 (1892).

mais si l'on enlève l'alcool par cuisson avec un peu d'eau, l'acide devient absolument insoluble dans les dissolvants organiques. Il peut être de nouveau dissous dans l'alcool ou dans du benzène contenant de l'alcool. L'alcool méthylique produit le même effet.

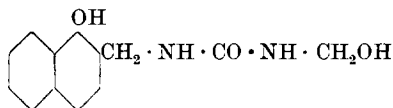
0,1478 gr. subst. ont donné 0,3706 gr. CO₂ et 0,0622 gr. H₂O

C ₂₁ H ₂₀ O ₇ + H ₂ O	Calculé C 68,57	H 4,76%
Trouvé „	68,41	„ 4,70%

5. Condensation de la diméthylol-urée avec le 1-naphtol.

Tandis que les condensations de la diméthylol-urée avec le 2-naphtol et ses dérivés ne présentent pas de difficultés, la position 1 étant très favorisée, il n'en est pas de même dans le cas du 1-naphtol, où les positions 2 et 4 peuvent entrer en ligne de compte. Les produits de réaction obtenus diffèrent suivant le mode de préparation employé, des changements minimes dans ce mode peuvent influencer les résultats de l'opération.

Si l'on condense en solution alcoolique à 50—70 % une molécule de diméthylol-urée avec une molécule de 1-naphtol au moyen d'acide chlorhydrique gazeux on obtient la α-[oxyméthyl]-β-[(1-oxy-naphtyl-2)-méthyl]-urée



sous forme d'un produit blanc insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans les alcalis caustiques et fondant à 211° avec décomposition.

0,1506 gr. subst. ont donné 0,3489 gr. CO₂ et 0,0800 gr. H₂O

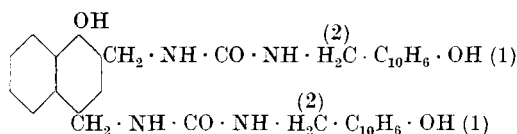
0,2414 gr. subst. ont donné 24,8 cm³ N₂ (12°, 710 mm.)

C ₁₃ H ₁₁ O ₃ N ₂	Calculé C 63,41	H 5,69	N 11,38%
Trouvé „	63,20	„ 5,95	„ 11,33%

En oxydant le produit par le permanganate alcalin, on obtient l'acide 1-oxy-2-naphtoïque de point de fusion 190—191° qui donne avec du nitrite de sodium le 2-nitroso-1-naphtol; ces réactions démontrent que l'attaque par la combinaison méthylolique s'est faite en position 2.

Si, par contre, on fait agir une molécule de diméthylol-urée sur deux molécules de 1-naphtol, les produits de réaction ne sont qu'en partie solubles dans l'alcool. Le produit principal est insoluble dans les dissolvants organiques usuels et soluble dans les alcalis caustiques. Les analyses effectuées du produit brut après qu'il a été traité au benzène pour enlever les dérivés du dinaphtyl-méthane qui s'y trouvent mêlés indiquent que deux molécules de diméthylol-urée ont agi sur trois molécules de 1-naphtol.

On pourrait admettre la formule



mais les essais d'oxydation entrepris pour prouver cette supposition ont échoué.

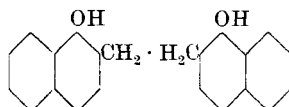
0,2164 gr. subst. ont donné 0,5690 gr. CO₂ et 0,1058 gr. H₂O

0,1673 gr. subst. ont donné 14,9 cm³ N₂ (17°, 718 mm.)

C₃₆H₃₂O₅N₄ Calculé C 71,59 H 5,61 N 9,33%

Trouvé „ 71,74 „ 5,47 „ 9,73%

6. 1,1'-Dioxy-dinaphtyl-éthane(2,2').



Si l'on cuit la α-[oxyméthyl]-β-[(1-oxy-naphtyl-2)-méthyl]-urée pendant trois heures dans de l'acide chlorhydrique concentré, elle se transforme en 1,1'-dioxy-dinaphtyl-éthane(2,2'). On le purifie en le dissolvant dans de l'alcali caustique, on décolore cette solution par un peu d'hydrosulfite de sodium, on filtre et on reprécipite le produit par de l'acide chlorhydrique. Il forme des flocons blancs qui deviennent bruns à l'air par oxydation. Il n'est pas encore fondu à 330°.

Il contient sous cette forme deux molécules d'eau. Après cristallisation dans un mélange à parties égales d'acide acétique et d'acétone il perd son eau de cristallisation.

0,1570 gr. subst. ont donné 0,4857 gr. CO₂ et 0,0850 gr. H₂O

C₂₂H₁₈O₂ Calculé C 84,08 H 5,73%

Trouvé „ 84,35 „ 6,01%

En cuisant la substance au réfrigérant ascendant dans un mélange d'acide acétique et d'anhydride acétique après adjonction d'un peu de poudre de zinc, il se forme le dérivé diacétylé qui entre en solution. On l'en précipite par adjonction d'eau et on le cristallise dans l'acide acétique. Le 1,1'-diacétyl-dioxy-dinaphtyl-éthane ainsi obtenu cristallise avec une molécule d'eau et fond à 178°.

0,1360 gr. subst. ont donné 0,3734 gr. CO₂ et 0,0732 gr. H₂O

C₂₆H₂₂O₄ + H₂O Calculé C 75,00 H 5,76%

Trouvé „ 74,90 „ 6,02%

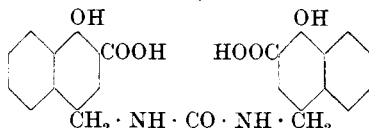
Après cristallisation dans l'alcool amylique il perd son eau de cristallisation et fond à 278°.

0,1692 gr. subst. ont donné 0,3712 gr. CO₂ et 0,0656 gr. H₂O

C₂₆H₂₂O₄ Calculé C 78,39 H 5,52%

Trouvé „ 78,32 „ 5,68%

7. *Bis[(4-oxy-3-carboxy-naphtyl-1)-méthyl]-urée sym.*



On introduit à froid de l'acide chlorhydrique gazeux dans une solution de 4 gr. de diméthylol-urée et de 8,4 gr. d'acide 1-oxy-2-naphtoïque dans de l'alcool à 50 % jusqu'à saturation. Il se dépose un précipité grisâtre que l'on essore après un jour de repos. On cuit le résidu avec du carbonate de sodium et on filtre à chaud. Le sel de sodium du produit de réaction reste insoluble et peut être dissous dans de l'eau pure chaude, mais de légères traces de sels inorganiques rendent la solubilité difficile. Pour préparer l'acide libre on cuit le sel avec de l'acide chlorhydrique en excès. L'acide obtenu forme une poudre blanche fondant à 239° sans décomposition. Il est insoluble dans les dissolvants organiques et contient une molécule d'eau de cristallisation qu'il ne perd qu'à haute température.

0,1366 gr. subst. ont donné 0,3127 gr. CO₂ et 0,0560 gr. H₂O

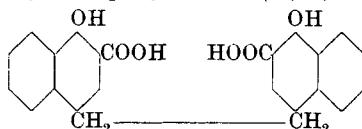
0,1342 gr. subst. ont donné 7,1 cm³ N₂ (17°, 712 mm.)

C₂₅H₂₀O₇N₂ + H₂O Calculé C 62,76 H 4,60 N 5,80%

Trouvé „ 62,45 „ 4,58 „ 5,73%

Dans la solution alcaline filtrée, dont nous avons parlé plus haut, se dépose par refroidissement une masse gélatineuse qui contient une forte proportion du produit de réaction sous forme de sel de sodium, mais mélangé à d'autres produits qui contiennent plus d'azote, peut être le produit de condensation asymétrique. L'acide isolé de cette masse fond à 225—227° avec décomposition. Une séparation peut se faire par cristallisation répétée des sels de sodium, mais elle reste imparfaite.

8. *Acide 4,4'-dioxy-dinaphtyl-éthane(1,1')-dicarbonique(3,3').*



On chauffe, soit l'acide fondant à 239°, soit le mélange fondant à 225—227° dans de l'acide chlorhydrique concentré à l'ébullition pendant huit heures. Le produit forme alors une masse brune que l'on cristallise dans l'hexaline. L'acide est soluble en vert jaunâtre dans les alcalis et fond à 266°.

0,1410 gr. subst. ont donné 0,3702 gr. CO₂ et 0,0605 gr. H₂O

C₂₄H₁₈O₆ Calculé C 71,64 H 4,47%

Trouvé „ 71,63 „ 4,80%

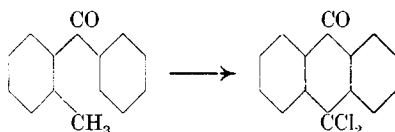
Laboratoire de chimie II de l'Université de Fribourg (Suisse).

Etude sur la chloruration des dérivés de l'o-méthyl-benzophénone

par Henri de Diesbach et Pierre Dobbeltmann.

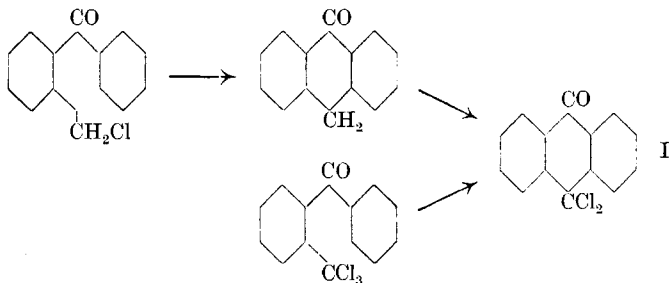
(29. I. 31.)

*Thörner et Zincke*¹⁾ en faisant passer un courant de chlore dans la méthyl-benzophénone brute à une température de 120° constatèrent la formation de 10,10-dichloro-anthrone (9). Ce résultat provenait du fait que le produit de condensation du chlorure de benzoyle avec le toluène est un mélange de p-méthyle et d'o-méthyl-benzophénone. C'était cette dernière cétone qui se transformait en dichloro-anthrone.



Il y a quelques années, l'un de nous²⁾ a, en collaboration avec *Karl Strebel*, essayé d'obtenir des dérivés anthraquinoniques en faisant agir le brome sur des o-méthyl-benzophénones. Il a été constaté que cette méthode provoquait dans certains cas la fermeture du noyau, mais elle était accompagnée de phénomènes d'oxydation du groupe méthylique en groupe carboxylique, dus à l'action oxydante du brome. Nous avons repris cette étude en nous servant du chlore qui ne présente pas cet inconvénient.

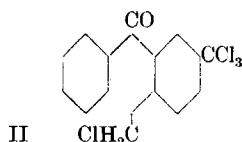
La première question que l'on doit se poser est celle du mécanisme de la réaction. La fermeture du noyau a-t-elle lieu lorsque le premier atome d'hydrogène a été substitué par le chlore? Dans ce cas il se formerait d'abord un anthrone dont les deux atomes d'hydrogène du groupe méthylène seraient postérieurement substitués. La fermeture se fait-elle au contraire seulement lorsque les trois atomes d'hydrogène du groupe méthylique ont été remplacés par des atomes de chlore qui deviennent de ce fait très labiles?



¹⁾ B. 10, 1477 (1877).

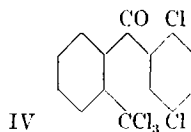
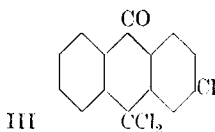
²⁾ Helv. 8, 556 (1925).

Les résultats obtenus semblent prouver que c'est cette seconde supposition qui correspond à la réalité. Si l'on traite l'o-méthyl-benzophénone à 120° pendant 2 heures par le chlore, on obtient un produit qui ne contient qu'un à deux atomes de chlore par molécule. On ne peut en isoler ni anthrone, ni anthranol, il n'y a donc pas eu fermeture du noyau. Si, par contre, on effectue la chloruration à 180°, il entre trois atomes de chlore dans le groupe méthyle et il y a, par perte d'acide chlorhydrique, fermeture immédiate du noyau. Sans doute, on pourrait objecter que la fermeture n'a pu avoir lieu dans le premier cas parce que la température n'était pas assez élevée. Cette objection tombe par le fait que si l'on chauffe à 180° la masse qui avait été chlorurée à 120° après avoir eu soin d'enlever dans le vide tout le chlore qui pourrait encore y être dissous, il n'y a pas de formation d'un noyau anthraquinonique ou anthronique. Un exemple encore plus frappant vient justifier cette manière de voir. Si l'on soumet la 2,5-diméthyl-benzophénone¹⁾ à l'action du chlore à 180°, il se forme la 2-(chlorométhyl)-5-(trichlorométhyl)-benzophénone de formule



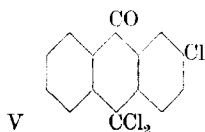
Si la substitution d'un atome d'hydrogène par le chlore suffisait pour provoquer la fermeture, elle devrait certainement avoir lieu à 180°.

La méthode de chloruration que l'on vient d'indiquer peut rendre des services pour déterminer la position d'un groupe méthyle dans les benzophénones substituées. Naturellement il faut tenir compte des autres substituants qui pourraient se trouver dans la molécule et empêcheraient, soit la fermeture du noyau, soit une chloruration complète du groupe méthylique. Ainsi l'o-méthyl-benzophénone peut être transformée quantitativement en dichloro-anthrone, la 2-méthyl-4'-chloro-benzophénone donne également le dérivé anthronique correspondant (III). Par contre la 2-méthyl-2',5'-dichloro-benzophénone substitue tous ses atomes du groupe méthyle, mais la fermeture ne peut avoir lieu à cause de l'empêchement stérique provoqué par les atomes de chlore du second noyau (IV).

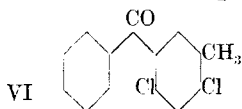


¹⁾ *Elbs*, J. pr. [2] **35**, 472 (1887).

On s'est souvent demandé dans les condensations du chlorure de benzoyle ou de l'anhydride phtalique avec le toluène et ses dérivés quelle était la position d'attaque favorisée. *Heller*¹⁾ a, p. ex., condensé le p-chlorotoluène avec le chlorure de benzoyle. Par distillation fractionnée il a obtenu une petite quantité d'un produit fondant à 35—36° à côté d'autres fractions qui restaient liquides. *Mayer* et *Freund*²⁾ ont prouvé que l'attaque du chlorure de benzoyle s'était faite dans le produit fondant à 35—36° en position ortho par rapport à l'atome de chlore, car ils ont pu préparer, en partant de ce produit originel, un dérivé de l'acridine. Cependant on doit admettre que le chlorure de benzoyle peut aussi attaquer en position ortho par rapport au groupe méthyle du p-chloro-toluène. En effet ce second dérivé qui reste à l'état d'huile dans le mélange préparé par *Heller* se transforme par l'action du chlore dans le dérivé anthronique correspondant:



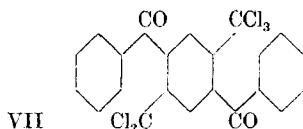
Si cette méthode de chloruration permet ainsi de déterminer la position d'un groupe méthyle, elle est cependant liée à une condition, c'est que des substituants ne viennent pas empêcher une chloruration complète du groupe méthylique. Ce cas peut se présenter. En condensant le chlorure de benzoyle avec le 2,4-dichloro-toluène nous avons obtenu une benzophénone de point de fusion de 78° qui ne donnait pas de noyau anthraquinonique par traitement au chlore. On devrait à première vue en conclure que sa formule est



Or dans la chloruration un seul atome de chlore est entré dans le groupe méthylique de sorte que cette opération ne peut servir de critérium. Nous montrerons dans la partie expérimentale que la formule VI est cependant conforme à la réalité.

La nécessité de la substitution des trois atomes d'hydrogène du groupe méthylique et d'une température élevée a également été établie par les faits suivants.

Nous avons chloruré à 150° le 2,5-dibenzoyl-1,4-diméthylbenzène³⁾ et nous avons obtenu le 2,5-dibenzoyl-1,4-di(trichlorométhyl)-benzène

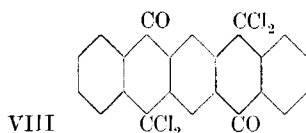


¹⁾ B. 46, 1500 (1913).

²⁾ B. 55, 2049 (1922).

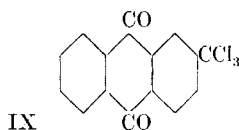
³⁾ Helv. 6, 544 (1923).

Celui-ci, chauffé dans du trichlorobenzène à 180°, donne par fermeture du noyau le 7,7,14,14-tétrachloro-5,12-dioxo-pentacène¹⁾.

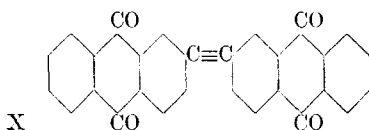


Durant cette étude, nous avons observé que les atomes de chlore qui se trouvent dans le groupe méthyle qui est en position ortho par rapport au groupe carbonyle des benzophénones est très sensible à l'action de l'eau. Les cétones chlorurées, légèrement humectées d'eau, perdent déjà dans le vide à la température ordinaire de l'acide chlorhydrique sans qu'il y ait fermeture du noyau; les produits intermédiaires qui se forment sont trop peu stables pour avoir pu être isolés. Nous avons suivi cette réaction pour la 2-chlorométhyl-5-trichlorométhyl-benzophénone (II) qui perd dans ces conditions un atome de chlore sous forme d'acide chlorhydrique. Si on la saponifie par l'eau en tube scellé à 150° on obtient l'acide 2-oxyméthyl-benzophénone-4-carbonique correspondant.

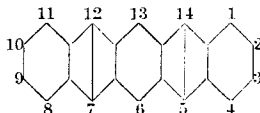
L'alcool a sur le produit de chloruration une action assez inattendue. Si l'on chauffe ce produit pendant plusieurs jours avec de l'alcool il y a fermeture du noyau et l'on obtient le 2-trichlorométhyl-anthraquinone,



qui se transforme par l'acide sulfurique concentré à 35° dans l'acide anthraquinone-2-carbonique correspondant. Chauffé dans du nitrobenzène avec de la poudre de cuivre elle donne, comme le dérivé tribromé correspondant²⁾, l' α,β -dianthraquinonyl-(2,2')-acétylène (diphtaloyl-tolane³⁾).



¹⁾ Nous appelons d'après *Philippi* (M. 53, 638 (1929)) pentacène le carbure d'hydrogène appelé autrefois dinaphtanthracène



²⁾ *Eckert*, M. 35, 300 (1914).

³⁾ *Ullmann*, B. 46, 724 (1913).

La 2-trichlorométhyl-anthraquinone donne deux réactions assez surprenantes. Chauffée à l'ébullition avec une solution de soude caustique dans l'alcool amylique il y a élimination du chlore et soudure par triple liaison en dérivé acétylénique (X). Si l'on prépare la cuve d'hydrosulfite de la 2-trichlorométhyl-anthraquinone, on obtient une solution brune d'où précipite par barbotage d'air le α,β -dianthraquinonyl-(2,2')-éthylène(anthraflavone). La soudure des deux noyaux a donc été ici accompagnée de réduction.

Partie expérimentale.

1. Action de chlore sur l'o-méthyl-benzophénone.

Si l'on fait passer un courant de chlore à 180° pendant 4 heures dans l'o-méthyl-benzophénone¹⁾ la masse devient solide en se refroidissant. Elle est insoluble dans l'éther, fond à 132—134° et donne par cuisson avec de l'alcool de l'antraquinone. On est donc en présence du 10,10-dichloro-anthrone(9). Le rendement est quantitatif.

Si l'on fait passer le courant de chlore à 120° pendant 24 heures on obtient également comme produit principal le 10,10-dichloro-anthrone(9), mais si on interrompt le courant de chlore après 2 heures, la masse est encore complètement soluble dans l'éther et la quantité de chlore absorbée correspond à l'entrée de un à deux atomes. On est donc en présence d'un mélange. La masse humectée d'eau perd dans le vide de l'acide chlorhydrique et on ne constate pas la présence d'antraquinone. Si on cuit le produit avec de l'alcool il se dépose une forte proportion d'antraquinone, et l'on peut également isoler de l'acide benzoyl-o-benzoïque. Il est connu que le 10,10-dichloro-anthrone(9) donne avec de l'alcool de l'antraquinone. Cependant les quantités d'antraquinone formées ne sauraient provenir de la présence de dichloro-anthrone. Il y a ici une fermeture du noyau due à l'alcool, analogue à celle que nous décrirons pour le produit de chloruration de la 2,5-diméthyl-benzophénone.

2. 3,10,10-Trichloro-anthrone(9) (formule III').

On prépare la 2-méthyl-4'-chloro-benzophénone nécessaire à la réaction en condensant 6 gr. de chlorure de l'acide o-toluylique avec 40 gr. de chlorobenzène au moyen de 6 gr. de chlorure d'aluminium. La cétone forme un liquide bouillant à 194° sous 14 mm. de pression.

0,1798 gr. subst. ont donné 0,1670 gr. AgCl

C₁₁H₁₁OCl Calculé Cl 15,38 Trouvé Cl 14,77%

Si l'on fait passer dans cette cétone un courant de chlore à 130°, la masse devient solide en se refroidissant. On la triture avec de l'éther. Le 3,10,10-trichloro-anthrone qui reste insoluble forme de petits cristaux blancs qui fondent à 137°. Ils se transforment lente-

¹⁾ Goldschmidt et Stocker, B. **24**, 2805 (1891); Elbs, J. pr. [2] **33**, 180 (1886).

ment à l'air, rapidement par cuisson avec de l'alcool en 2-chloro-anthraquinone.

0,2906 gr. subst. ont donné 0,4188 gr. AgCl
 $C_{11}H_7OCl_3$ Calculé Cl 35,76 Trouvé Cl 35,65%

3. 2-Trichlorométhyl-2',5'-benzophénone (formule IV).

a) On introduit dans un mélange de 30 gr. de p-dichlorobenzène, de 10 gr. de chlorure d'aluminium et de 60 cm³ de sulfure de carbone, 10 gr. de chlorure de l'acide o-toluylique. On laisse réagir 6 heures à froid, 6 heures à l'ébullition du sulfure de carbone, puis on distille celui-ci et on chauffe la masse pendant 8 heures à 130—150°. Après décomposition par de la glace et distillation à la vapeur d'eau, on extrait le résidu avec de l'éther et on le distille dans le vide.

La 2-méthyl-2',5'-dichloro-benzophénone ainsi obtenue distille à 203° sous 13 mm., se solidifie en cristaux blancs et fond à 63,5°. Le rendement est très insuffisant.

0,1900 gr. subst. ont donné 0,2036 gr. AgCl
 $C_{14}H_{10}OCl_2$ Calculé Cl 26,70 Trouvé Cl 26,51%

b) Si l'on fait passer à 130° un courant de chlore dans cette cétone fondue la masse ne se solidifie pas par refroidissement et reste soluble dans l'éther. Il n'y a pas eu fermeture du noyau. Dissoute dans l'acide sulfurique concentré elle dégage immédiatement de l'acide chlorhydrique et se transforme en acide 2',5'-benzophénone-2-carbonique¹⁾.

4. 2,10,10-Trichloro-anthrone(9) (formule V).

Si l'on fait d'après *Heller*²⁾ agir le chlorure de benzoyle sur le p-chlorotoluène on obtient un mélange de cétones. Par distillation dans le vide on obtient une fraction qui se solidifie et fond à 35—36°. C'est, comme *Heller* l'admettait, la 2-chloro-5-méthyl-benzophénone, car elle ne forme pas de dérivé anthronique par traitement au chlore. Si l'on traite les fractions liquides par le chlore à 180°, la masse se solidifie par refroidissement et après trituration avec de l'éther il reste le 2,10,10-trichloro-anthrone(9) sous forme de cristaux blancs fondant à 162° qui se transforment par cuisson alcoolique en 2-chloro-anthraquinone.

0,2250 gr. subst. ont donné 0,3242 gr. AgCl
 $C_{14}H_7OCl_3$ Calculé Cl 35,76 Trouvé Cl 35,65%

Il y a donc dans les fractions liquides la 2-méthyl-5-chloro-benzophénone. Nous l'avons synthétisée et constaté que par l'action du chlore elle se transforme quantitativement en 2,10,10-trichloro-anthrone(9).

¹⁾ Am. Soc. **43**, 3198 (1926).

²⁾ B. **46**, 1500 (1913).

Cette synthèse a été effectuée de la façon suivante: On prépare, en partant du 4-chloro-2-amino-1-méthyl-benzène, le nitrile correspondant par la méthode de *Sandmeyer*. Le nitrile de l'acide 4-chloro-1-méthyl-benzène-2-carbonique forme des cristaux blancs fondant à 48°.

0,1936 gr. subst. ont donné 17 cm³ N₂ (18,5°, 712 mm.)
C₈H₆NCl Calculé N 9,46 Trouvé N 9,46%

Par saponification dans l'acide sulfurique à 70% on obtient l'acide correspondant qui cristallise dans l'alcool dilué en aiguilles blanches fondant à 168°.

0,4246 gr. subst. ont donné 0,3602 gr. AgCl
C₈H₇O₂Cl Calculé Cl 20,80 Trouvé Cl 20,99%

On prépare la cétone en faisant agir le chlorure de cet acide sur du benzène mélangé de sulfure de carbone en présence de chlorure d'aluminium. La 2-méthyl-5-chloro-benzophénone bout à 191° sous 12 mm. de pression et fond à 41°.

0,4176 gr. subst. ont donné 0,2490 gr. AgCl
C₁₄H₁₁OCl Calculé Cl 15,39 Trouvé Cl 15,03%

5. 1,4-Dichloro-5-méthyl-benzophénone (formule VI).

On prépare cette cétone en faisant agir le chlorure de benzoyle sur le 2,4-dichlorotoluène en solution de sulfure de carbone en présence de chlorure d'aluminium. La cétone obtenue distille dans le vide à 202—203° sous 12 mm. de pression et forme des cristaux blancs fondant à 78°.

0,2098 gr. subst. ont donné 0,2248 gr. AgCl
C₁₄H₁₀OCl₂ Calculé Cl 26,77 Trouvé Cl 26,51%

Si l'on traite cette cétone par le chlore à 180° il n'entre qu'un atome de chlore dans le produit qui reste liquide à froid.

Analyse du produit brut:

0,5020 gr. subst. ont donné 0,7354 gr. AgCl
C₁₄H₉OCl₃ Calculé Cl 36,24 Trouvé Cl 35,53%

Traitée par l'acide sulfurique concentré à 35° la masse dégage de l'acide chlorhydrique. En oxydant ce produit de saponification par le permanganate de potassium en solution alcaline on obtient un acide qui cristallise dans l'alcool dilué et fond à 167°.

0,1486 gr. subst. ont donné 0,1463 gr. AgCl
C₁₁H₈O₃Cl₂ Calculé Cl 24,05 Trouvé Cl 24,35%

C'est l'acide 2,4-dichloro-benzophénone-5-carbonique, car il ne donne pas sous l'influence de déshydratants de dérivé anthraquinonique.

6. 7,7,14,14-Tétrachloro-5,12-dioxo-pentacène. (formule VIII.)

On dissout du 2,5-dibenzoyl-1,4-diméthylbenzène¹⁾ dans très peu de trichlorobenzène et l'on fait passer à 140—150° un courant de

¹⁾ Helv. 6, 544 (1923).

chlore dans la solution. Par refroidissement se déposent des cristaux blancs que l'on essore et lave à l'éther et qui fondent à 205,5°. On est en présence de 2,5-dibenzoyl-1,4-di(trichlorométhyl)-benzène (formule VII). En effet, le produit ne donne pas de cuve d'hydrosulfite, il se dissout en vert dans l'acide sulfurique concentré en dégageant de l'acide chlorhydrique et c'est lorsqu'on chauffe cette solution à 150—180° qu'elle passe au jaune brun et qu'il se forme par fermeture des noyaux la diquinone correspondante.

0,1956 gr. subst. ont donné 0,3407 gr. AgCl
 $C_{22}H_{12}O_2Cl_6$ Calculé Cl 40,87 Trouvé Cl 43,09%

Comme on le voit le chiffre trouvé pour le chlore est trop fort. Ceci provient d'une légère chloruration dans le noyau. En effet si l'on analyse la pentacène-diquinone obtenue par l'action de l'acide sulfurique concentré sur le produit on constate qu'elle contient encore un peu de chlore.

0,1768 gr. subst. ont donné 0,0106 gr. AgCl
 Trouvé Cl 1,48%

Si l'on déduit du résultat de la première analyse cette quantité de chlore on obtient un résultat relativement satisfaisant.

Si l'on chauffe le 2,5-dibenzoyl-1,4-di(trichloro-méthyl)-benzène dans le trichlorobenzène ou le nitrobenzène à 180°, la solution devient rouge violacé et il se forme par fermeture des noyaux le 7,7,14,14-tétrachloro-5,12-dioxo-pentacène. Ce produit se prépare plus facilement en effectuant la chloruration non pas à 150°, mais à 180°. On purifie le dérivé obtenu par cristallisation dans le trichlorobenzène dans lequel il donne à chaud une solution rouge violacé qui se décolore par refroidissement.

Le 7,7,14,14-tétrachloro-5,12-dioxo-pentacène forme des cristaux jaunâtres qui se décomposent sans fondre à 200°. Les atomes de chlore sont plus stables que dans les dichloro-anthrone car ils ne sont pas éliminés par cuisson alcoolique. Sa solution dans l'acide sulfurique concentré est verte, elle vire au jaune brun vers 150° par perte d'acide chlorhydrique et transformation en la diquinone correspondante. Sa cuve d'hydrosulfite est verte puis brune, elle s'oxyde en bleu violacé, le chlore a été éliminé par cette opération.

0,2050 gr. subst. ont donné 0,2658 gr. AgCl
 0,1896 gr. subst. ont donné 0,2522 gr. AgCl
 $C_{22}H_{10}O_2Cl_4$ Calculé Cl 31,67 %
 Trouvé „ 32,08; 32,91%

Les chiffres trouvés sont trop hauts par suite de chloruration du noyau. La pentacène diquinone préparée en partant du second produit analysé contenait encore 1,29% de chlore. Ce chiffre déduit du résultat de l'analyse donne un résultat satisfaisant.

7. *Chloruration de la 2,5-diméthyl-benzophénone.*

Cette cétone se prépare d'après *Elbs* par l'action du chlorure de benzoyle sur le p-xylène¹⁾.

Si l'on effectue la chloruration à 180° la masse devient solide par refroidissement. Elle est excessivement soluble dans les dissolvants organiques sauf l'alcool et n'a pu être purifiée. L'analyse du produit brut montre que 4 atomes d'hydrogène ont été substitués.

0,0900 gr. subst. ont donné 0,1468 gr. AgCl
 $C_{15}H_{10}OCl_4$ Calculé Cl 40,78 Trouvé Cl 40,35%

La majeure partie et souvent la totalité de ce produit est la 2-(chloro-méthyl)-5-(trichloro-méthyl)-benzophénone (formule II). En effet, si on le dissout dans l'acide sulfurique concentré il se dégage de l'acide chlorhydrique et le produit de réaction est soluble dans les carbonates alcalins, preuve que trois atomes de chlore sont dans le même groupe méthyle. Chauffé avec les alcalis caustiques ou les carbonates alcalins, le produit subit une décomposition, il se forme des produits de polymérisation qui n'ont pas été étudiés. Par contre chauffé en tube scellé avec de l'eau à 150° on obtient, à côté de produits de polymérisation, un acide cristallisable dans l'eau, fondant à 198—200° qui a été identifié comme acide 2-oxyméthyl-benzophénone-5-carbonique.

0,1172 gr. subst. ont donné 0,3002 gr. CO₂ et 0,0518 gr. H₂O
 $C_{15}H_{12}O_4$ Calculé C 70,31 H 4,68%
 Trouvé „ 69,85 „ 4,95%

Action de l'eau sur le produit de chloruration. En présence d'humidité, p. ex. si on évapore dans le vide la solution étherée du produit que l'on a agitée avec de l'eau, on voit la masse se boursoufler et il se dégage de l'acide chlorhydrique. La réaction est plus rapide sur le bain-marie. Lorsque le dégagement a cessé on constate qu'un atome de chlore a été éliminé.

0,5105 gr. subst. ont donné 0,6950 gr. AgCl
 $C_{15}H_{11}OCl_3$ Calculé Cl 33,94 Trouvé Cl 33,67%

La nature de ce produit de décomposition n'a pu être déterminée. Il ne semble pas que le chlore ait été remplacé par un groupe hydroxylique, il n'y a pas non plus fermeture du noyau. Le produit est si peu stable et tend si facilement à se polymériser que les recherches ont été suspendues. Par contre, l'action de l'alcool a été suivie.

8. *2-(Trichloro-méthyl)-anthraquinone (formule IX).*

Si l'on cuit le produit de chloruration directement, ou mieux après lui avoir fait perdre une mol. d'acide chlorhydrique dans le vide, au réfrigérant ascendant avec de l'alcool pendant plusieurs heures, une partie du produit entre en solution. L'alcool en se refroidissant

¹⁾ J. pr. [2] 35, 472 (1887).

dépose des cristaux jaunâtres qui remplissent tout le liquide. Après avoir enlevé cette masse, on répète l'opération avec la cétone restée inchangée jusqu'à ce que celle-ci ait presque complètement disparu. On cristallise les cristaux jaunes dans l'alcool amylique.

La 2-(trichloro-méthyl)-anthraquinone ainsi obtenue forme de belles tables généralement jaunâtres fondant à 154°. Peu soluble dans l'alcool, elle cristallise bien dans l'alcool amylique et l'acide acétique. Dissoute dans de l'acide sulfurique concentré, elle dégage à 35° de l'acide chlorhydrique et se transforme en acide anthraquinone-2-carbonique.

0,1828 gr. subst. ont donné 0,3726 gr. CO₂ et 0,0396 gr. H₂O

0,2034 gr. subst. ont donné 0,2718 gr. AgCl

C₁₅H₇O₂Cl₃ Calculé C 55,21 H 2,41 Cl 32,51%

Trouvé „ 55,68 „ 2,42 „ 33,06%

Si l'on chauffe la 2-(trichloro-méthyl)-anthraquinone pendant quelques heures en solution nitrobenzénique il se dépose par refroidissement de l' α,β -dianthraquinonyl-(2,2')-acétylène. (formule X.)

Si l'on dissout la 2-(trichloro-méthyl)-anthraquinone dans de l'alcool amylique à 100° et que l'on ajoute à cette température une solution de soude caustique dans de l'alcool amylique, il se forme un précipité volumineux jaune. On chauffe quelques instants, on essore à froid et on lave avec de l'alcool, de l'eau, de l'alcool et de l'éther. On cuit le résidu plusieurs fois avec de l'acide acétique et on cristallise dans le nitrobenzène. On obtient de cette façon également le dérivé acétylénique.

La 2-(trichloro-méthyl)-anthraquinone se dissout dans l'hydro-sulfite alcalin avec une coloration brune. Il se forme par soudure de deux molécules et réduction l' α,β -dianthraquinonyl-(2,2')-éthylène (anthraflavone).

9. Chloruration de la 2,4-diméthyl-benzophénone.

Cette cétone se prépare d'après *Elbs* par l'action du chlorure de benzoyle sur le m-xylène¹⁾.

Soumise à l'action du chlore à 180° cette cétone substitue trois atomes seulement d'hydrogène par du chlore, mais il s'agit d'un mélange de divers produits, car les quantités de chlore qui sont éliminées par l'action de l'humidité, c. à. d. les quantités de chlore qui se trouvent dans le groupe méthylique en ortho par rapport au carbonyle, varient pour chaque expérience. Aucune des réactions intéressantes constatées dans l'exemple précédent n'a pu être constatée. Aussi cette étude a-t-elle été abandonnée.

Laboratoire de chimie II de l'Université de Fribourg (Suisse).

¹⁾ J. pr. [2] 35, 469 (1887).

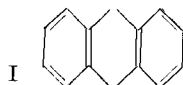
L'activité optique de certains dérivés de l'anthracène¹⁾

par Henry Goudet.

(7. II. 31.)

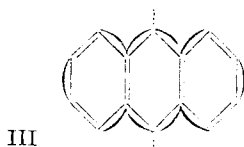
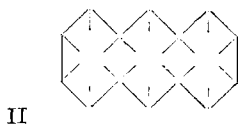
INTRODUCTION.

La première en date des formules destinées à représenter l'anthracène fut celle de *Graebe* et *Liebermann* (I). Celles qui furent proposées ensuite n'en diffèrent que par la position des liaisons destinées à saturer les 4èmes valences des atomes de carbone; la répartition de ces atomes en trois noyaux condensés, telle que l'ont établie *Graebe* et *Liebermann*, n'a jamais été contestée.



La formule centrique (II) proposée par *Bamberger*²⁾ ne fut jamais admise par tous les savants, et actuellement ne trouve plus guère de défenseur.

Il en va de même de celle de *Thiele*³⁾ (III).



La formule qui rallie actuellement les suffrages de presque tous les savants fut celle proposée en premier lieu par *Armstrong*⁴⁾ et qu'on appelle souvent *formule o-quinonique* de l'anthracène (IV). On voit, en effet, que deux des noyaux de l'anthracène (désignés dans la formule IV par la lettre Q) n'ont plus la constitution de noyaux benzéniques vrais, mais présentent le groupement de deux doubles liaisons caractéristique des o-quinones. Il va sans dire

¹⁾ Les recherches qui font l'objet du présent mémoire ont été effectuées avec la collaboration de MM. *Henri T. Yersin*, *Louis Baud* et *Rodolphe de Capeller*, dont les thèses de doctorat (Université de Genève, thèses No. 718, 816 et 840) ont pour sujet la part prise par chacun de ces Messieurs au travail commun.

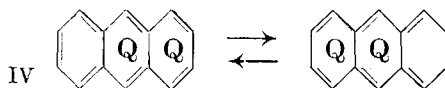
Ces recherches ont fait l'objet de deux courtes communications préliminaires que j'ai faites à la Société de Physique et d'Histoire naturelle de Genève en décembre 1925 et Octobre 1930. (Voy. Comptes-rendus des Séances de la Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève, **42**, 165 (1925); **47**, N° de nov.-déc. (1930).

²⁾ *Bamberger*, A. **257**, 52 (1890).

³⁾ *Thiele*, A. **306**, 141 (1899).

⁴⁾ *Armstrong*, B. **24**, R. 728 (1891).

que cette formule n'est acceptable qu'à la condition d'admettre que la molécule oscille constamment entre les deux constitutions indiquées dans la formule IV.



Les nouvelles conceptions électroniques de l'affinité ne semblent pas imposer de formule vraiment nouvelle pour l'anthracène; elles tendent plutôt à confirmer la formule o-quinonique qui représenterait ce que *Lowry*¹⁾ appelle « l'état de repos » de la molécule, dont « l'état activé » serait obtenu en remplaçant les doubles liaisons de la formule o-quinonique par des doubles liaisons mixtes, ce qui entraîne la polarité alternée des atomes de carbone.

Nous résumons ici les raisons qui ont fait préférer la formule o-quinonique à d'autres, notamment à celle de *Graebe* et *Liebermann*:

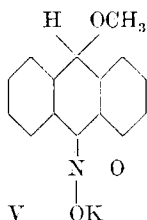
1^o Dans les dérivés α - et β -substitués de l'anthracène lui-même, les noyaux latéraux ne sont pas de véritables noyaux benzéniques, tandis qu'ils le deviennent dans les dérivés correspondants de l'antraquinone ou du dihydro-anthracène: en effet, l'anthrol, et la β -anthramine diffèrent par leurs propriétés chimiques des dérivés correspondants de la série benzénique²⁾. L'anthrol se laisse très facilement éthyler, ce qui n'est pas le cas du phénol; la β -anthramine est très difficile à diazoter. Par contre, les dérivés hydroxylés et aminés du dihydro-anthracène et de l'antraquinone se comportent comme les dérivés correspondants de la série benzénique. Ces faits ne concordent pas avec la formule de *Graebe* et *Liebermann*, dans laquelle les noyaux latéraux sont de vrais noyaux benzéniques déjà dans l'anthracène lui-même. Dans la formule o-quinonique, au contraire, les noyaux latéraux oscillent entre la constitution benzénique et la constitution o-quinonique, et, par conséquent, ne sont pas des noyaux benzéniques vrais.

2^o Les atomes de carbone 9 et 10 de l'anthracène ont un caractère non saturé beaucoup plus marqué que celui des atomes de carbone de n'importe quel autre noyau aromatique; il s'y forme très facilement des produits d'addition: par l'action de l'amalgame de sodium, l'anthracène, en solution alcoolique, est transformé en dihydro-anthracène, tandis que, dans les mêmes conditions, les autres hydrocarbures aromatiques restent inaltérés. Le γ -nitro-anthracène, traité à froid par la potasse méthylalcoolique, additionne

¹⁾ *Lowry*, Bl. [4] **35**, 835 (1924).

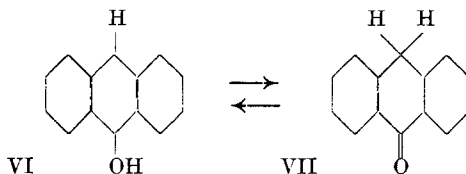
²⁾ *Bamberger*, A. **257**, 52 (1890) — *Bamberger* et *Hofmann*, B. **26**, 3068 (1893).

du méthylate de potassium en donnant le dérivé représenté par la formule V¹⁾.



L'anthracène, en solution étherée, additionne très facilement du sodium, en donnant un dérivé 9,10-disodé fortement coloré²⁾.

Enfin l'anthranol se comporte comme un véritable tautomère, réagissant tantôt comme anthranol (VI), tantôt comme anthrone (VII). En solution, il y a équilibre chimique, variable suivant la nature du dissolvant³⁾.



Tous ces faits ne sont compatibles avec la formule de *Græbe* et *Liebermann* qu'à la condition d'admettre que la liaison en para, qui unit les atomes de carbone 9 et 10, est particulièrement fragile, et n'a pas la solidité des liaisons simples ordinaires. Mais l'équilibre mobile entre l'anthranol et l'anthrone, qui, en solution, peut être déplacé par une simple modification de la concentration des ions H, implique le fait que cette liaison en para peut non seulement se rompre, mais aussi se reformer très facilement.

Tous ces faits trouvent une explication plus satisfaisante avec la formule o-quinonique. On voit, en effet, qu'avec cette formule, la formation de produits d'addition, aussi bien que l'équilibre mobile entre l'anthrone et l'anthranol s'expliquent par un simple déplacement de doubles liaisons dans une chaîne de doubles liaisons conjuguées, ce qui est beaucoup plus facile à admettre que la rupture et la formation d'une liaison simple. Cela apparaît encore plus clairement si l'on admet que la rupture des doubles liaisons est précédée de leur activation.

Aux arguments tirés des propriétés chimiques de l'anthracène viennent s'en ajouter d'autres, découlant de ses propriétés physiques,

¹⁾ *Meisenheimer*, A. **323**, 211 (1902).

²⁾ *Schenk*, B. **47**, 479 (1914).

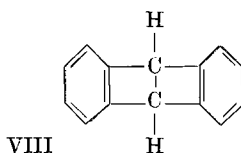
³⁾ *Meyer*, A. **379**, 37 (1911).

ou de celles de ses dérivés: La coloration très marquée de certains dérivés simples de l'anthracène (dérivés halogénés, nitro-anthracène, anthrol, anthramines, sels alcalins de l'antrahydroquinone, etc.) ne reçoit une explication satisfaisante qu'en admettant la constitution o-quinonique¹⁾.

*Brühl*²⁾ a constaté que les chaleurs de combustion de l'anthracène et du phénanthrène sont presque identiques; cela semble indiquer que ces deux hydrocarbures isomères ont le même nombre de doubles liaisons. Comme il paraît établi que le phénanthrène a sept doubles liaisons, l'anthracène devrait en avoir sept également, ce qui concorde avec la formule o-quinonique, mais pas avec celle de *Graebe* et *Liebermann*.

v. Auwers entreprit une étude réfractométrique très complète d'un grand nombre de dérivés de l'anthracène et du dihydroanthracène³⁾. Les résultats obtenus, et tout particulièrement le fait que les dérivés de l'anthracène présentent des exaltations de la réfraction moléculaire beaucoup plus considérables que les dérivés correspondants du dihydroanthracène, ont amené *v. Auwers* à rejeter résolument la formule de *Graebe* et *Liebermann*, et à accorder la préférence à la formule o-quinonique.

Les mesures de *Bragg*⁴⁾ ont établi que la longueur d'une liaison entre deux atomes de carbone est sensiblement constante, et égale à 1,5 unités d'*Ångström*. Comme l'a fait remarquer *Lowry*⁵⁾, ce fait exclut la formule de *Claus* pour le benzène, où les trois liaisons en para ont une longueur double de la normale. Il n'en va pas de même pour la formule de *Graebe* et *Liebermann*, qui peut être écrite sous la forme VIII, formule qui représente l'anthracène sous l'aspect



d'un di-o-phénylène-éthane. Il semblerait, à première vue, que la présence de deux noyaux de 4 atomes de carbone devrait donner une grande instabilité à une telle molécule; ce n'est toutefois pas du tout certain, car on connaît des corps tout à fait stables contenant un noyau de 4 atomes de carbone, par exemple, l'acide cyclobutène-dicarbonique (IX). D'autre part, la tension causée par

¹⁾ *Kehrmann*, B. **27**, 3349 (1894); *Scholl*, B. **41**, 2311 (1908).

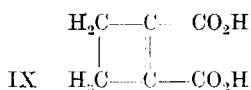
²⁾ *Brühl*, J. pr. [2] **49**, 212, 266 (1894).

³⁾ *v. Auwers*, B. **53**, 941 (1920); *v. Auwers* et *Krollpfeiffer*, A. **430**, 248 (1923).

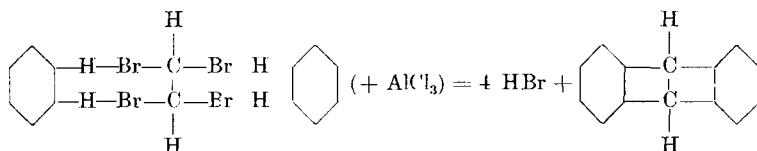
⁴⁾ *Bragg*, Nature **91**, 557 (1913); Proc. Roy. Soc. A. **89**, 277 (1913).

⁵⁾ *Lowry*, loc. cit.

ces noyaux de 4 atomes expliquerait la fragilité de la liaison entre les atomes de carbone 9 et 10, et leur tendance à former des produits d'addition.



Il serait intéressant de tenter la préparation synthétique d'un corps devant avoir la constitution d'un di-o-phénylène-éthane. Une réaction, qui semblerait devoir conduire à ce résultat a été effectuée par *Anschütz*¹⁾ qui, en faisant agir le tétrabrométhane sur le benzène, en présence de chlorure d'aluminium, a obtenu de l'anthracène, d'après la réaction suivante:



Cette synthèse a passé longtemps pour une preuve de l'existence d'une liaison en para entre les atomes de carbone 9 et 10 de l'anthracène. On a reconnu dans la suite que, lors des synthèses employant le chlorure d'aluminium, ce réactif provoquait très souvent des isomérisations avec rupture de liaisons préexistantes et formation de liaisons nouvelles. Dans ces conditions, la synthèse d'*Anschütz* perd toute valeur probante en ce qui concerne la constitution de l'anthracène.

PARTIE GÉNÉRALE.

Malgré tous les arguments qui militent pour la formule o-quinonique de l'anthracène et contre celle de *Graebe* et *Liebermann*, l'inexactitude de cette dernière ne m'a pas paru prouvée d'une façon assez décisive pour qu'il n'y eût pas intérêt à apporter quelques nouveaux éléments de preuve dans la discussion. C'est ce que j'ai cherché à faire, en m'inspirant des considérations suivantes:

Si la formule de *Graebe* et *Liebermann* est exacte, un dérivé de l'anthracène substitué en position α ou β doit pouvoir être dédoublé en deux antipodes optiquement actifs; en effet, chacun des atomes de carbone 9 et 10 ayant 3 de ses valences saturées par 3 atomes différents situés tous trois dans le plan du noyau anthracénique (plan de figure, voy. formule I ou mieux formule VIII), les atomes d'hydrogène, ou les substituants qui saturent les 4èmes valences de ces atomes doivent se trouver en dehors du plan de figure. Ainsi ce dernier n'est pas un plan de symétrie, et la molécule n'ayant

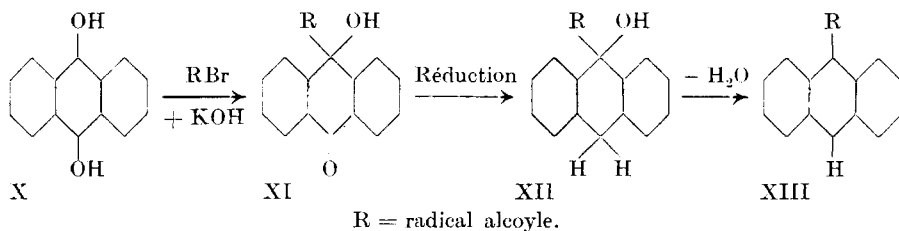
¹⁾ *Anschütz*, B. 16, 623, 1435 (1883); A. 235, 161, 200 (1886).

ni centre, ni autre plan de symétrie (du fait du substituant en position α ou β) le corps doit pouvoir être dédoublé en deux antipodes optiquement actifs. Il en va tout autrement pour la formule o-quinonique (voy. formule IV): Dans cette dernière, les atomes de carbone 9 et 10 étant porteurs d'une double liaison, l'atome d'hydrogène, ou le substituant qui les sature doit se trouver dans le plan du noyau anthracénique. La molécule possède de ce fait un plan de symétrie, ce qui la rend inactive par constitution.

La possibilité de dédoubler un dérivé de l'anthracène substitué en position α ou β constituerait donc la preuve de l'existence d'une liaison en para entre les atomes de carbone 9 et 10¹). L'éventualité contraire aurait une valeur probante beaucoup moindre: Un dédoublement optique peut parfois être très difficile à effectuer, et, si le résultat est négatif, on ne sait pas s'il le faut attribuer au fait que la substance est inactive par constitution, ou à un échec de l'expérimentateur.

Nous avons cherché à tourner cette difficulté en préparant un dérivé de l'anthracène substitué en position β , à partir d'un autre corps, lui-même optiquement actif.

C'est ce qui a pu être réalisé grâce aux propriétés des *alcoyl-oxanthrones*. *Liebermann*²), par réduction modérée de l'antraquinone, obtint l'antrahydroquinone (X) qui, traitée par des alcoyl-halogènes, en présence de potasse caustique, lui fournit les alcoyl-oxanthrones (XI) que *Liebermann* appelle improprement alcoyl-oxanthranols.



En réduisant les alcoyl-oxanthrones, celles-ci sont transformées en alcoyl-hydranthranols (XII), qui perdent très facilement une molécule d'eau (déjà en chauffant doucement leur solution alcoolique, en présence d'un peu d'acide chlorhydrique) en donnant finalement les alcoyl-anthracènes (XIII).

¹) A moins que l'on ne tienne pour exacte l'ancienne hypothèse de *Bamberger* (A. 257, 1 ss. (1890)) d'après laquelle, dans les hydrocarbures à noyaux condensés, les noyaux ne sont pas dans le même plan, mais forment entre eux des angles plus ou moins grands. Plus récemment *Bragg* (Soc. 121, 2766 ss. (1922)), se basant sur l'étude des spectres de rayons X, est arrivé à un point de vue analogue, mais pour l'état cristallin seulement; à l'état de fusion ou de solution, la molécule redeviendrait plane.

²) *Liebermann*, A. 212, 67 ss. (1882).

Nous avons cherché à effectuer la même série de réactions en partant non plus de l'anthraquinone elle-même, mais d'une anthraquinone substituée en position β : si dans l'alcoyl-oxanthrone de la formule XI on introduit un substituant en position β^1), on obtient une molécule n'ayant ni plan ni centre de symétrie, quelle que soit d'ailleurs la constitution que l'on attribue à l'anthracène. En effet, le carbone 9 a deux de ses valences saturées par deux atomes différents qui se trouvent tous deux dans le plan du noyau anthracénique (plan de la figure); par conséquent, les groupements R et OH qui saturent les deux autres valences doivent se trouver dans un plan normal au plan de figure, de part et d'autre de ce dernier. Et comme ces deux groupements sont différents, le plan de figure n'est pas un plan de symétrie. Une alcoyl-oxanthrone substituée en position β doit donc pouvoir être dédoublée en deux antipodes optiquement actifs. Ceci une fois fait, il suffit de continuer la série de réactions indiquées dans le schéma de la p. 384. Par réduction de l'alcoyl-oxanthrone active, on doit obtenir un alcoyl-hydranthranol actif lui aussi, et de là, par simple déshydratation, arriver à un dérivé de l'anthracène substitué en positions β et γ , dont il n'y a plus qu'à constater l'activité ou le défaut d'activité optique. Cette manière de faire a l'avantage suivant: le passage de la substance dont l'activité optique ne fait aucun doute (alcoyl-hydranthranol) à la substance dont l'activité est problématique (alcoyl-anthracène) s'effectue à douce température, par une réaction simple et rapide, excluant par conséquent la possibilité d'une racémisation.

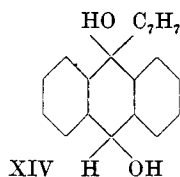
A cet égard, nous n'avons malheureusement pas réussi à exécuter entièrement notre programme: par réduction des alcoyl-oxanthrones substituées, nous avons toujours obtenu directement les alcoyl-anthracènes, sans jamais réussir à isoler les alcoyl-hydranthranols, produits intermédiaires de la réaction.

Voici la marche de nos essais: nous avons choisi comme point de départ l'acide anthraquinone- β -carbonique²⁾; la présence du groupe carboxyle devait nous faciliter le dédoublement optique en nous permettant de former des sels avec des bases actives. Comme alcoyl-halogène, notre choix s'est fixé tout d'abord sur le bromure d'éthyle, mais, après des essais peu satisfaisants, nous lui avons préféré le chlorure de benzyle; ceci pour les raisons suivantes: *Meyer*, qui reprit les travaux de *Liebermann*, constata que, lors de

¹⁾ Une anthraquinone substituée en position α aurait, théoriquement, tout aussi bien convenu. C'est pour des raisons purement pratiques que nous avons choisi un dérivé substitué en position β .

²⁾ Nous obtenions ce dernier acide par oxydation de la β -méthyl-anthraquinone, qui nous a été donnée à titre gracieux par la *Société pour l'Industrie chimique*, à Bâle. Je saisis cette occasion de lui en exprimer toute ma gratitude.

l'alcoylation de l'antrahydroquinone, l'alcyl-oxanthrone n'est pas le produit unique de la réaction¹⁾; il se forme simultanément une quantité plus ou moins grande de dialcyl-antrahydroquinone. C'est, en effet, ce qui nous était arrivé en employant le bromure d'éthyle: Au lieu de n'obtenir que de l'acide éthyl-oxanthrone- β -carbonique, nous avons obtenu, avec ce dernier, une quantité notable d'acide diéthyl-antrahydroquinone- β -carbonique, dont nous n'avions que faire. Mais *Meyer* avait constaté que la proportion d'alcyl-oxanthrone était d'autant plus grande que le poids du groupe alcyle introduit était plus élevé. Dans ces conditions, il y avait avantage à remplacer les alcyl-halogènes proprement dits par le chlorure de benzyle. De fait, *Lévi*²⁾, en réduisant l'antraquinone en présence de potasse caustique et de bromure de benzyle, a obtenu la benzyl-oxanthrone comme unique produit de réaction. Nous n'avons pas hésité à employer le chlorure de benzyle au lieu du bromure, bien que *Linebarger*³⁾, en traitant l'antraquinone par le zinc, la soude caustique et le chlorure de benzyle, ait obtenu non pas la benzyl-oxanthrone, mais le benzyl-hydroxanthranol (XIV). Nous pensons en effet, que ce résultat ne provient pas du remplacement du bromure de benzyle par le chlorure, mais d'une réduction plus énergique précédant ou accompagnant la benzylation.



Le remplacement de l'antraquinone par l'acide anthraquinone- β -carbonique conduit à la possibilité d'obtenir deux acides benzyl-oxanthrone- β -carboniques isomères, suivant que le groupe benzyle se fixe en position 9 ou en position 10, car ces positions sont différentes dans l'acide anthraquinone- β -carbonique, tandis qu'elles sont identiques dans l'antraquinone. Par réduction, ces deux acides benzyl-oxanthrone- β -carboniques isomères donnent naissance à deux acides γ -benzyl-anthracène- β -carboniques isomères eux aussi, de sorte que les réactions que nous avons effectuées peuvent être figurées par le schéma de la p. 387.

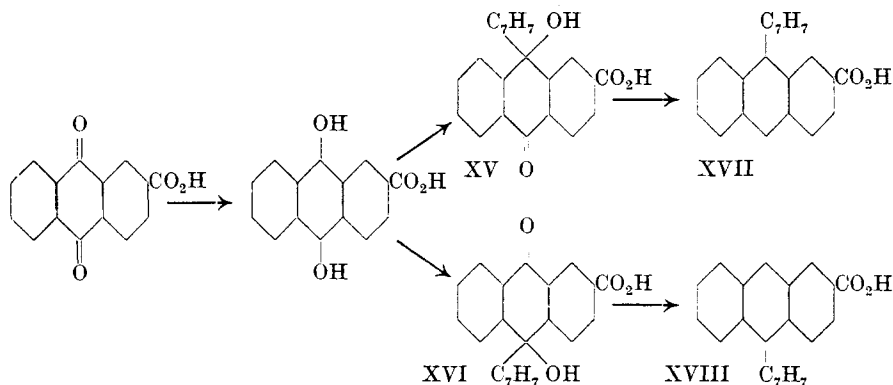
Nous avons donc obtenu, en traitant l'acide anthrahydroquinone- β -carbonique par la soude caustique et le chlorure de benzyle, un mélange des deux acides isomères représentés par les formules XV et XVI. La séparation en a pu être effectuée en utilisant leur différence de solubilité dans le benzène chaud. L'acide

¹⁾ *Meyer*, A. 379, 37 (1911).

²⁾ *Lévi*, B. 18, 2152 (1885).

³⁾ *Linebarger*, Bl. [3] 6, 92 (1891).

le moins soluble fond à 227°, nous l'appelons isomère A. L'autre acide, que nous appelons isomère B, fond à 210°. Nous n'avons pas pu, jusqu'ici, déterminer lequel de ces deux isomères correspond à la formule XV, l'autre isomère devant nécessairement correspondre à la formule XVI.



Nos deux acides isomères ont pu être dédoublés en antipodes optiquement actifs, par cristallisation fractionnée de leurs sels de brucine. L'antipode lévogyre de l'isomère A, a, en solution à 4 % dans l'alcool absolu, un pouvoir rotatoire spécifique de $[\alpha]_D^{20} = -71,5^\circ$. Dans les mêmes conditions, celui de l'isomère B est $[\alpha]_D^{21} = -81,0^\circ$. Nous avons également obtenu, en petites quantités, les antipodes dextrogyres de nos deux acides, mais, disposant de trop peu de substance, nous n'avons pas pu en pousser la purification assez loin pour les obtenir optiquement purs.

En réduisant les acides benzyl-oxanthrone-β-carboniques par l'ammoniaque et le zinc, nous avons obtenu les acides γ-benzyl-anthracène-β-carboniques représentés par les formules XVII et XVIII. Ainsi qu'il a déjà été dit, nous n'avons pas réussi à isoler les acides benzyl-hydranthranol-β-carboniques qui doivent se former comme produits intermédiaires. Il est probable que l'introduction du groupe carboxyle dans la molécule des alcoyl-hydranthranols en augmente tellement la tendance à la déshydratation, que les acides alcoyl-hydranthranol-carboniques ne sont pas susceptibles d'exister à l'état sec.

L'acide γ-benzyl-anthracène-β-carbonique obtenu à partir de l'isomère A fond à 264°; celui provenant de l'isomère B fond à 238°.

Les deux acides γ-benzyl-anthracène-β-carboniques préparés à partir des acides benzyl-oxanthrone-β-carboniques optiquement actifs ont été examinés en lumière polarisée (en solution à 3 % dans le cyclohexanone). Ils se sont tous deux révélés totalement inactifs. La valeur probante de ce fait n'est malheureusement pas très grande:

pour effectuer la réduction de l'acide benzyl-oxanthrone- β -carbonique, il faut une ébullition assez prolongée avec l'ammoniaque et le zinc. Dans ces conditions, il n'est pas impossible que l'inactivité des acides réduits soit due à une racémisation et non pas à leur constitution elle-même. Toutefois, des tentatives de dédoubler directement les acides γ -benzyl-anthracène- β -carboniques par cristallisation fractionnée de leurs sels de brucine n'ont pas non plus donné de résultat positif.

Dans la mesure où l'on peut attribuer une valeur probante à des résultats négatifs, ces expériences tendent à prouver la non-existence d'une liaison en para entre les atomes de carbone 9 et 10 de l'antracène, et fournissent ainsi un argument de plus contre la formule de *Graebe* et *Liebermann*.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Préparation des acides benzyl-oxanthrone- β -carboniques.

Réduction de l'acide anthraquinone-carbonique. — Cette réduction doit s'effectuer en solution très faiblement alcaline; si l'alcalinité est trop forte, la réduction risque d'aller trop loin.

50 gr. d'acide anthraquinone- β -carbonique sont introduits dans une solution de 40 gr. de carbonate d'ammonium dans 1 litre d'eau. On chauffe le liquide, tout en y faisant passer un courant d'anhydride carbonique, destiné à en diminuer l'alcalinité. A l'ébullition, on introduit avec précaution 25 gr. d'hydrosulfite de sodium. Le liquide devient rouge-noirâtre. On continue à faire bouillir, en agitant et en maintenant le courant d'anhydride carbonique, qui préserve le liquide de l'action oxydante de l'air. Après $\frac{1}{2}$ heure, on ajoute encore 25 gr. d'hydrosulfite, et maintient l'ébullition pendant encore $\frac{1}{2}$ heure.

On acidule avec précaution par l'acide chlorhydrique concentré, ajoute 1 litre d'eau. refroidit et filtre rapidement le précipité formé, qu'on lave avec un peu d'acide chlorhydrique dilué.

L'acide anthrahydroquinone- β -carbonique ainsi formé constitue une masse amorphe, d'un brun chocolat quand elle est humide, d'un noir violacé à sec. Il se réoxyde lentement à l'air, en régénérant l'acide anthraquinone- β -carbonique; on peut le conserver assez longtemps inaltéré en le maintenant dans une atmosphère d'anhydride carbonique. L'acide anthrahydroquinone- β -carbonique est très peu soluble dans l'eau pure, presque insoluble dans l'eau acidulée. Il se dissout facilement dans les solutions de soude ou de potasse caustique, avec coloration rouge foncé intense; dans les solutions d'ammoniaque la coloration est beaucoup moins vive, et tire davantage sur le brun. Ces solutions s'oxydent très rapidement à l'air, en se décolorant.

Benzylation de l'acide anthrahydroquinone- β -carbonique. — *Lévi*¹⁾ avait préparé la benzyl-oxanthrone en travaillant en solution potassique. Nous avons constaté qu'il y avait avantage à remplacer la

¹⁾ *Lévi*, loc. cit.

potasse par la soude caustique; par contre, il faut éviter d'effectuer la benzylation en solution ammoniacale, car alors, on obtient un produit foncé presque impossible à purifier.

On peut benzyler l'acide anthrahydroquinone- β -carbonique dont la préparation vient d'être décrite, en le traitant par la soude caustique et le chlorure de benzyle. Mais nous avons constaté qu'il n'est pas nécessaire d'isoler l'acide anthrahydroquinone- β -carbonique formé; il y a, au contraire, avantage à effectuer successivement la réduction et la benzylation dans la même solution. Nous avons également tenté d'effectuer la réduction et la benzylation simultanément, ainsi que l'avait fait *Lévi*. Le rendement en acide benzyl-oxanthrone- β -carbonique brut en est amélioré, mais le produit est beaucoup moins pur; la réduction devant avoir lieu en solution fortement alcaline va trop loin, et, à côté de l'acide benzyl-oxanthrone- β -carbonique, il se forme des quantités importantes de dérivés benzylés plus fortement réduits.

Voici la manière d'opérer qui nous paraît la meilleure: la réduction s'opère comme il a été dit ci-dessus; celle-ci une fois terminée, on ajoute avec précaution de l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à réaction fortement acide. On chauffe quelques minutes pour achever de décomposer l'hydrosulfite non utilisé, neutralise par une solution concentrée de soude caustique, et ajoute encore 75 gr. de soude caustique solide. Le liquide prend une coloration rouge intense. On chauffe à reflux, en agitant et en faisant passer un courant d'azote ou d'hydrogène pour chasser l'air. A l'ébullition, on ajoute 5 cm³ de chlorure de benzyle, et continue à chauffer en agitant; la coloration rouge pâlit après quelques instants, et finit par disparaître presque complètement, puis reparait peu à peu. On fait alors couler du chlorure de benzyle goutte-à-goutte, en réglant la vitesse d'écoulement de façon à maintenir la coloration au rose saumon. Si le chlorure de benzyle coule trop lentement, la coloration fonce beaucoup, s'il coule trop vite, il y a décoloration presque complète.

On continue ainsi pendant 2 heures à partir du début de l'introduction du chlorure de benzyle. La quantité de chlorure de benzyle consommé doit varier entre 50 et 80 cm³. On ajoute 1 litre d'eau froide et filtre à température ordinaire.

Il reste sur le filtre une certaine quantité de sel de sodium de l'acide anthraquinone- β -carbonique, qui a échappé à la réaction. Ce sel est, en effet, très peu soluble dans l'eau froide en présence de soude caustique.

Quant au filtrat, on y fait couler goutte-à-goutte de l'acide chlorhydrique dilué, jusqu'à forte réaction acide. Pendant l'introduction de l'acide, il faut agiter constamment et maintenir la température entre 0° et 5°. Dans ces conditions, l'acide benzyl-oxanthrone- β -carbonique brut précipite, en formant une masse jaunâtre d'aspect grenu. Après une nuit de repos, on filtre, lave et sèche à température ordinaire.

L'acide brut ainsi obtenu est constitué par un mélange des deux isomères A et B (voy. partie générale, p. 387). Il contient en outre comme impuretés: 1° de l'alcool benzylique et des résines; 2° un peu d'acide anthraquinone- β -carbonique ayant échappé à la réaction; 3° une petite quantité d'un autre acide benzylé plus fortement réduit¹⁾.

¹⁾ Cet acide serait peut-être l'acide benzyl-anthranol- β -carbonique, ou l'acide benzyl-hydroxanthranol- β -carbonique, analogue carboxylé du benzyl-hydroxanthranol de *Linebarger*.

Purification de l'acide brut et séparation des isomères.

Pour débarrasser l'acide brut de l'alcool benzylique et des résines, on le fait bouillir quelques minutes avec 2 fois son poids de benzène. On laisse reposer une nuit, filtre et lave avec un peu de benzène froid. En répétant une seconde fois cette série d'opérations, on obtient une poudre exempte de produits huileux, et à peu près incolore.

Pour séparer les deux isomères, on utilise leur différence de solubilité dans le benzène chaud. L'*isomère A* y est presque insoluble, tandis que l'*isomère B* s'y dissout davantage. On fait bouillir le mélange des isomères pendant 15 minutes, avec 8 fois son poids de benzène, et filtre à chaud. On répète cette opération sur le résidu insoluble jusqu'à ce que son point de fusion se soit élevé à 227°. Il faut alors le débarrasser de l'acide anthraquinone- β -carbonique qui, étant presque insoluble dans le benzène, est resté dans le résidu. On utilise pour cela la très faible solubilité de cet acide dans l'alcool froid¹⁾, dans lequel l'acide benzylé est notablement plus soluble. On traite à l'ébullition la substance par 10 fois son poids d'alcool²⁾, puis filtre après une nuit de repos.

Le résidu est constitué par de l'acide anthraquinone- β -carbonique; il contient parfois encore un peu d'*isomère A*, que l'on peut déceler au moyen de la réaction colorée avec l'acide sulfurique dont il sera fait mention un peu plus loin.

On additionne le filtrat alcoolique de quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré, puis d'eau froide jusqu'à trouble laiteux persistant. On chauffe alors jusqu'à disparition du trouble et laisse cristalliser par refroidissement lent. Après filtration des cristaux, on peut généralement obtenir une deuxième et souvent une troisième cristallisation en ajoutant de l'eau à la liqueur-mère. On a, en effet, avantage à ne mettre que peu d'eau au début, et à effectuer la cristallisation en plusieurs fois: on obtient ainsi des cristaux mieux formés; en outre, l'acide anthraquinone- β -carbonique n'étant pas tout à fait insoluble dans l'alcool froid, il s'en trouve très souvent un peu dans la première cristallisation tandis que les suivantes en sont généralement exemptes.

On constate la présence d'acide anthraquinone- β -carbonique dans le produit, en en dissolvant une pincée dans de la soude caustique diluée, en chauffant au besoin. A la solution refroidie, on ajoute un peu d'hydrosulfite et chauffe doucement. En présence d'acide anthraquinone- β -carbonique, il se produit une coloration rouge cerise intense, tandis que l'acide benzyl-oxanthrone- β -carbonique pur ne donne qu'une coloration brun orangé pâle.

L'*isomère B* se trouve dans les filtrats benzéniques, où il cristallise par refroidissement. Les cristaux ainsi obtenus ne sont pas purs; ils sont exempts d'acide anthraquinone- β -carbonique, celui-ci étant pratiquement insoluble dans le benzène; mais ils sont presque toujours souillés par cet autre acide, plus fortement réduit, dont il a été parlé plus haut. Cet acide ne donne pas de réaction colorée avec l'acide sulfurique, par contre, il est sensible à la lumière, qui le colore en brun. Il est beaucoup plus soluble dans le benzène que l'*isomère B*, ce qui permet de l'en séparer, non sans pertes. On reprend donc, sur les cristaux d'*isomère B* brut, les extractions au benzène bouillant, mais en employant moins de benzène; il n'en faut prendre que 6 fois le poids de la substance mise en oeuvre. On répète l'extraction sur le résidu non dissous jusqu'à ce que son point de fusion atteigne 210° et ne varie plus à la suite d'une nouvelle extraction.

¹⁾ 100 cm³ d'alcool bouillant dissolvent environ 0,5 gr. d'acide anthraquinone- β -carbonique; à froid, la solubilité est encore beaucoup plus faible.

²⁾ La qualité de l'alcool employé a une grande importance. Le mieux est de n'utiliser que de l'alcool non dénaturé: dans l'alcool dénaturé à l'alcool méthylique, la cristallisation se fait moins bien.

Propriétés des acides benzyl-oxanthrone-β-carboniques. — Ces acides cristallisent en prismes ou en aiguilles microscopiques parfois réunies en sphérules. Ils sont incolores, et quand ils sont purs, insensibles à la lumière. Ils sont pratiquement insolubles dans l'eau, mais se dissolvent, déjà à froid, dans les solutions des alcalis ou des carbonates alcalins. Leur solution dans l'alcool étendu rougit le tournesol. L'isomère B est plus soluble que l'isomère A dans presque tous les dissolvants, mais la différence de leurs solubilités dans le benzène est particulièrement marquée. Les deux isomères sont pratiquement insolubles dans la ligroïne et le chloroforme, assez solubles dans l'acétone, très solubles dans l'acide acétique chaud (qui dissout environ 30 % d'isomère A).

Les deux isomères se dissolvent dans l'acide sulfurique concentré avec coloration violette ou rouge-violacé intense. Cette réaction est extrêmement sensible, à la condition d'employer de l'acide sulfurique exempt d'oxydes d'azote. L'addition d'une goutte d'acide nitrique fait disparaître la coloration.

En diluant avec de l'eau cette solution sulfurique, il se forme un précipité jaune qui n'est plus de l'acide benzyl-oxanthrone-β-carbonique, mais très probablement, de l'acide benzylidène-anthrone-β-carbonique, analogue carboxylé de la benzylidène-anthrone que *Bach*¹⁾ a obtenue en déshydratant la benzyl-oxanthrone par l'acide sulfurique concentré.

Les analyses ont donné les résultats suivants:

1° Isomère A p. de f. 227°.

0,1135 gr. subst. ont donné 0,3196 gr. CO₂ et 0,0492 gr. H₂O

0,0264 gr. subst., 0,1638 gr. de camphre²⁾, abaissement du p. de f. 18,5°.

C ₂₂ H ₁₆ O ₄	Calculé	C 76,71	H 4,69%	poids mol. 344
	Trouvé	„ 76,80	„ 4,85%	„ „ 349

2° Isomère B p. de f. 210°.

0,1491 gr. subst. ont donné 0,4202 gr. CO₂ et 0,0638 gr. H₂O.

C ₂₂ H ₁₆ O ₄	Calculé	C 76,71	H 4,69%
	Trouvé	„ 76,86	„ 4,79%

Dédoublément optique des acides benzyl-oxanthrone-β-carboniques.

Le dédoublément s'effectue par cristallisation fractionnée des sels de brucine, en solution alcoolique. On mélange les solutions alcooliques bouillantes de quantités équimoléculaires de brucine (anhydre) et d'un des acides à dédoubler. Il faut avoir soin de prendre un léger excès de brucine (1 à 2 %), afin d'éviter tout risque d'avoir un excès d'acide. En effet, un léger excès de brucine n'a aucun inconvénient, tandis qu'un excès d'acide, même infime, gêne beaucoup la cristallisation. Si l'on a employé la quantité voulue d'alcool (12 à 15 cm³ d'alcool par gr. d'acide pour l'isomère A, et

¹⁾ *Bach*, B. 23, 1567 (1890).

²⁾ *K. Rast*, B. 55, 1051 (1922).

7 à 8 seulement pour l'isomère B) le sel de brucine cristallise par refroidissement. On le recristallise dans l'alcool bouillant, jusqu'à ce que son pouvoir rotatoire spécifique reste constant.

Pour nos deux acides isomères, c'est le sel de brucine de l'antipode lévogyre qui est le moins soluble dans l'alcool, et que l'on isole ainsi par cristallisation fractionnée. Ces sels cristallisent en courtes aiguilles blanches, souvent groupées en rosettes.

Le sel de brucine de l'isomère A lévogyre fond à 176° (très peu net).

Pouvoir rotatoire en solution chloroformique:

$$C = 4,652; \quad l = 2; \quad t = 21^{\circ}; \quad \alpha = -3^{\circ},98; \quad [\alpha]_D^{21} = -42^{\circ},8$$

Le sel de brucine de l'isomère B lévogyre fond à 219°.

Pouvoir rotatoire en solution chloroformique:

$$C = 5,023; \quad l = 2; \quad t = 17^{\circ}; \quad \alpha = -7^{\circ},51; \quad [\alpha]_D^{17} = -74^{\circ},8$$

Acide actif à partir du sel de brucine. Le sel de brucine est mis en suspension dans 10 fois son poids d'alcool; on ajoute de l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à forte réaction acide. En chauffant la liqueur alcoolique, tout doit se dissoudre; sinon, il faut ajouter un peu d'alcool. A la solution refroidie, on ajoute de l'eau jusqu'à trouble laiteux persistant, chauffe pour redissoudre, et laisse cristalliser par refroidissement lent. Les cristaux sont filtrés et lavés soigneusement à l'eau acidulée. Pour éliminer plus sûrement les dernières traces de brucine, on redissout les cristaux dans l'alcool et les reprécipite par l'eau. Les acides benzyl-oxanthrone- β -carboniques actifs cristallisent en cristaux plus gros et mieux formés que les acides inactifs.

Pouvoir rotatoire de l'isomère A lévogyre, en solution dans l'alcool absolu:

$$C = 4,013; \quad l = 2; \quad t = 20^{\circ}; \quad \alpha = -5^{\circ},74; \quad [\alpha]_D^{20} = -71^{\circ},5$$

Pouvoir rotatoire de l'isomère B lévogyre, en solution dans l'alcool absolu:

$$C = 3,524; \quad l = 2; \quad t = 20^{\circ}; \quad \alpha = -5^{\circ},71; \quad [\alpha]_D^{20} = -81^{\circ},0$$

Les sels de brucine des antipodes dextrogyres se trouvent dans les liqueurs-mères de la cristallisation des sels lévogyres. On arrive à les cristalliser par concentration des liqueurs-mères mais les cristaux sont mal formés et très impurs. Leur purification optique ne semblant pas réalisable, vu leur trop grande solubilité, nous en avons retiré les acides libres dont nous avons ainsi obtenu les antipodes dextrogyres optiquement impurs. Leur purification aurait probablement pu être réalisée par l'intermédiaire de leurs sels de cinchonine; mais nous ne disposions pas d'une quantité suffisante de substance.

Réduction des acides benzyl-oxanthrone- β -carboniques.

On chauffe 3 heures à 80°, au bain-marie, 5 gr. d'acide. 12,5 gr. de poudre de zinc et 125 cm³ d'ammoniaque aqueuse à 10%. On filtre à chaud et reprend le résidu insoluble par 400 cm³ d'eau bouillante très faiblement ammoniacale. Le filtrat est jaune pâle, avec une belle fluorescence bleue, et ne doit donner aucune réaction colorée avec l'hydro-sulfite. On précipite le filtrat par l'acide chlorhydrique dilué, à température voisine de 0°. Le précipité floconneux ainsi formé doit être immédiatement filtré et lavé. Tant qu'il est humide, il constitue une masse amorphe, d'un blanc à peine jaunâtre, et se redissout facilement, déjà à froid, dans l'ammoniaque diluée. Cette substance blanchâtre est peut-être l'acide benzyl-hydranthranol- β -carbonique. En séchant, elle devient grenue, et

d'un jaune vif; elle ne se redissout plus que très difficilement dans l'ammoniaque diluée froide, et il faut chauffer pour la dissoudre complètement dans ce réactif.

Après dessiccation, on cristallise plusieurs fois dans l'alcool bouillant. On obtient finalement de jolis cristaux en aiguilles jaunes. Ceux obtenus à partir de l'isomère A fondent à 264°, ceux provenant de l'isomère B à 238°.

Les acides γ -benzyl-anthracène- β -carboniques ainsi obtenus sont très peu solubles à froid dans la plupart des dissolvants organiques usuels, tout spécialement l'isomère A dont la solubilité, dans le cas le plus favorable, ne dépasse pas 1,1 % (dans l'acétone à 20°). Seule la cyclohexanone nous a permis de le dissoudre en proportions plus considérables (plus de 4 % à température ordinaire). L'isomère B est un peu plus soluble que l'isomère A. Les solutions des acides γ -benzyl-anthracène- β -carboniques sont jaune pâle, avec une belle fluorescence bleue. Celle-ci diminue, ou disparaît si on ajoute un acide minéral.

Les analyses nous ont donné les résultats suivants:

Isomère A, p. de f. 264°.

4,997 mgr. subst. ont donné 15,470 mgr. CO₂ et 2,28 mgr. H₂O

4,924 mgr. subst. ont donné 15,260 mgr. CO₂ et 2,31 mgr. H₂O

C₂₂H₁₆O₂ Calculé C 84,58 H 5,17%

Trouvé „ 84,43; 84,52 „ 5,11; 5,25%

Isomère B, p. de f. 238°

0,1392 gr. subst. ont donné 0,4325 gr. CO₂ et 0,0651 gr. H₂O

0,1353 gr. subst. ont donné 0,4199 gr. CO₂ et 0,0629 gr. H₂O

0,0132 gr. subst., 0,0926 gr. de camphre, abaissement du p. de f. 18°

C₂₂H₁₆O₂ Calculé C 84,58 H 5,17% poids mol. 312

Trouvé „ 84,74; 84,64 „ 5,23; 5,20% „ „ 316

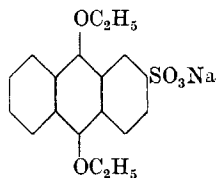
Essais en lumière polarisée. — Les acides γ -benzyl-anthracène- β -carboniques, préparés à partir des acides benzyl-oxanthrone- β -carboniques optiquement actifs, ont été examinés au polarimètre, dans un tube de 2 dm., et en solution à 3 % dans la cyclohexanone. Dans ces conditions, il n'a été constaté aucune déviation du plan de polarisation. La sensibilité du polarimètre utilisé permet de percevoir encore des déviations de l'ordre de 0°,01 à 0°,02.

Au cours de nos recherches préliminaires, nous avons été amenés à préparer quelques autres dérivés anthracéniques non encore décrits. Nous en donnons ci-dessous les modes de préparation et les propriétés.

Diéthyl-anthrahydroquinone- β -sulfonate de sodium.

On introduit dans une bouteille en verre épais ou dans un petit autoclave 15 gr. d'anthraquinone- β -sulfonate de sodium (sel argentin), 70 cm³ d'eau et 10 à 15 gr. d'hydro-sulfite de sodium. On chauffe à douce température, en agitant de temps à autre, jusqu'à dissolution complète. On ajoute alors 20 gr. de soude caustique, 1 gr. d'iode et 10 cm³ de bromure d'éthyle. On chasse l'air du récipient par un courant d'hydrogène, ferme, et

chauffe à 100°. Au bout de 8 heures, on laisse refroidir, ajoute 20 cm³ d'eau, 10 cm³ de bromure d'éthyle, et 5 à 10 gr. de soude caustique. On chauffe de nouveau 8 heures à 100°, introduit la même quantité de réactifs et chauffe une 3^{me} fois 8 heures à 100°.



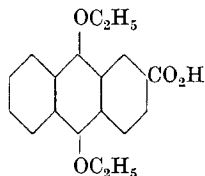
Après refroidissement complet, on filtre la pâte brune et malodorante qui s'est formée, lave le précipité avec un peu de lessive de soude caustique (à 10%), puis sèche au vide à 100°. On extrait le produit sec, en deux fois, par 140 cm³ d'alcool absolu. Par concentration des liqueurs alcooliques, on obtient 9 à 10 gr. de cristaux, qu'on purifie par recristallisation dans l'eau bouillante.

Le diéthyl-anthrahydroquinone- β -sulfonate de sodium forme des cristaux jaunes, très solubles dans l'alcool, même à froid, très solubles dans l'eau bouillante, beaucoup moins dans l'eau froide. Il ne donne pas de réaction colorée avec l'hydrosulfite en milieu alcalin. Les sels de plomb et de baryum le précipitent de ses solutions aqueuses.

0,1678 gr. subst. ont donné	0,3578 gr. CO ₂	et 0,0734 gr. H ₂ O
0,1074 gr. subst. ont donné	0,2318 gr. CO ₂	et 0,0488 gr. H ₂ O
0,2926 gr. subst. ont donné	0,1822 gr. BaSO ₄	
C ₁₈ H ₁₇ O ₃ SNa	Calculé	C 58,6 H 4,7 S 8,7%
	Trouvé	„ 58,2; 58,9 „ 4,9; 5,0 „ 8,8%

Acide diéthyl-anthrahydroquinone- β -carbonique.

On réduit 60 gr. d'acide anthraquinone- β -carbonique par l'hydrosulfite, suivant la méthode décrite au début de la partie expérimentale. L'acide anthrahydroquinone- β -carbonique formé est introduit, encore humide, dans un autoclave dont la contenance ne doit pas être inférieure à 1500 cm³. On ajoute ½ litre d'eau, 300 gr. de potasse caustique



et 100 cm³ de bromure d'éthyle. On chauffe 2 heures à 100°. La pression atteint environ 6 atmosphères. On fait ensuite bouillir, dans une capsule, le contenu de l'autoclave, qui consiste en un liquide brun-rouge tenant en suspension un abondant précipité. Après refroidissement complet, on filtre; le filtrat A sera examiné plus loin. On lave le précipité avec un peu de solution diluée de potasse caustique, jusqu'à ce qu'il devienne d'un blanc argenté. On le suspend dans un peu d'eau et ajoute de l'acide chlorhydrique jusqu'à forte réaction acide. On filtre, lave et sèche, puis extrait au benzène bouillant, qui ne dissout pas l'acide anthraquinone- β -carbonique ayant échappé à la réaction. Par refroidissement de la liqueur benzénique, on obtient des cristaux jaunes, qu'on purifie par recristallisation dans l'alcool.

0,1406 gr. subst. ont donné	0,3776 gr. CO ₂	et 0,0704 gr. H ₂ O
C ₁₈ H ₁₈ O ₄	Calculé	C 73,5 H 5,8%
	Trouvé	„ 73,2 „ 5,6%

L'acide diéthyl-anthrahydroquinone- β -carbonique forme des cristaux jaune paille, fondant à 180° . Il est très soluble dans le benzène chaud, l'acétone et l'alcool, presque insoluble dans l'eau. Sa solution alcoolique diluée a une belle fluorescence verte. Ses sels de sodium et de potassium sont pratiquement insolubles dans l'eau froide en présence d'alcali caustique.

Acide éthyl-oxanthrone- β -carbonique.

On fait bouillir le filtrat A (voy. ci-dessus), avec du noir animal, ce qui le décolore en partie. Après filtration, on précipite par l'acide chlorhydrique, en agitant constamment et maintenant la température au-dessous de 10° . Après quelques heures de repos, on filtre et sèche le précipité formé, le lave avec un peu de benzène chaud, qui dissout quelques résines, puis le traite 2 heures par 1 litre de benzène bouillant. On filtre à chaud pour éliminer un peu d'acide anthraquinone- β -carbonique, insoluble dans le benzène, et laisse cristalliser par refroidissement. En concentrant éventuellement la liqueur benzénique, on obtient 10 à 12 gr. de cristaux blancs, qu'on purifie par une nouvelle cristallisation dans le benzène chaud.

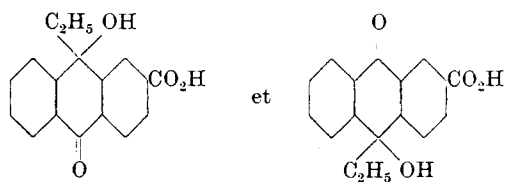
0,1018 gr. subst. ont donné 0,2704 gr. CO_2 et 0,0460 gr. H_2O

0,1004 gr. subst. ont donné 0,2660 gr. CO_2 et 0,0452 gr. H_2O

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4$	Calculé	C 72,31	H 5,00%
	Trouvé	„ 72,44; 72,26	„ 5,06; 5,04%

L'acide éthyl-oxanthrone- β -carbonique ainsi obtenu forme des cristaux blancs, fondant à 210° . Il est très soluble, même à froid, dans l'alcool, l'acétone et l'alcool méthylique; assez soluble dans l'eau chaude et le benzène bouillant. Ses sels alcalins sont très solubles dans l'eau, même en présence d'un grand excès d'alcali caustique.

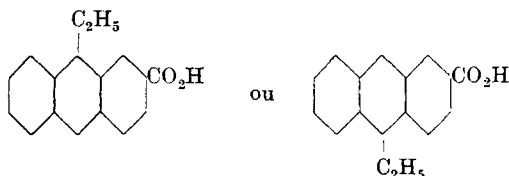
Comme pour l'acide benzyl-oxanthrone- β -carbonique, on peut prévoir la formation de deux acides éthyl-oxanthrone- β -carboniques isomères.



Nous venons d'en décrire un; l'autre aurait probablement pu être retiré de la liqueur-mère benzénique. Nous n'avons cependant pas poursuivi plus à fond l'étude des acides éthyl-oxanthrone- β -carboniques, les acides benzyl-oxanthrone- β -carboniques s'étant révélés mieux appropriés au but à atteindre. Nous avons cependant préparé le dérivé benzoylé de notre acide éthyl-oxanthrone- β -carbonique, qui forme des cristaux fondant à 355° .

En réduisant notre acide éthyl-oxanthrone- β -carbonique par le zinc et l'ammoniaque, nous avons obtenu un *acide γ -éthyl-anthra-*

cène-β-carbonique, en cristaux jaune pâle, fondant à 187°. Ces cristaux sont insolubles dans l'eau, mais beaucoup plus solubles dans le benzène, l'acétone et l'alcool que les acides *γ*-benzyl-anthracène-β-carboniques.



0,1070 gr. subst. ont donné 0,3184 gr. CO₂ et 0,0530 gr. H₂O

0,1172 gr. subst. ont donné 0,3485 gr. CO₂ et 0,0602 gr. H₂O

C ₁₇ H ₁₄ O ₂	Calculé	C 81,56	H 5,64%
	Trouvé	„ 81,16; 81,10	„ 5,54; 5,75%.

RÉSUMÉ.

En réduisant l'acide anthraquinone-β-carbonique et en le traitant ensuite par le chlorure de benzyle en présence d'alcali caustique, on a obtenu deux acides benzyl-oxanthrone-β-carboniques isomères. Ces derniers ont pu être dédoublés en antipodes optiquement actifs. Par réduction, les acides benzyl-oxanthrone-β-carboniques optiquement actifs sont transformés en acides *γ*-benzyl-anthracène-β-carboniques, sans action sur la lumière polarisée.

Si elle n'est pas due à une racémisation au cours de la réduction, l'inactivité de nos acides *γ*-benzyl-anthracène-β-carboniques prouve qu'il n'existe pas de liaison en para entre les atomes de C 9 et 10 de l'antracène. La formule de *Graebe* et *Liebermann* qui admet l'existence d'une telle liaison serait donc inexacte.

Quelques autres dérivés anthracéniques non encore décrits ont également été préparés.

Laboratoires de chimie technique et théorique de l'Université de Genève.

Höhere Terpenverbindungen XLV¹⁾.
Zur Kenntnis des Alantolactons und des Iso-alantolactons
 von **L. Ruzicka** und **J. A. van Melsen.**
 (9. II. 31.)

Diese beiden Lactone kommen im ätherischen Öl der Alantwurzel vor. Aus den bisherigen Untersuchungen derselben²⁾ seien nur einige Tatsachen hervorgehoben³⁾. Die schon früher von *Gerhardt* diskutierte Formel $C_{15}H_{20}O_2$ wurde endgültig von *Kallen*⁴⁾ bestätigt, der auch die Lactonnatur des Alantolactons feststellte. Eine eingehendere Untersuchung wurde von *Bredt* und *Posth*⁵⁾ ausgeführt, die als Schmelzpunkt des, nur schwer in reiner Form zu gewinnenden Körpers, 76° angeben. Aus dem Monochlorhydrat, sowie auch aus dem Dichlorhydrat, die beide krystallisiert waren, konnten die letztgenannten Autoren das Alantolacton regenerieren. Die beiden Chlorhydrate und das Lacton selbst geben beim Reduzieren mit Natriumamalgam ein Dihydro-alantolacton vom Smp. 123°. Beim Destillieren des Alantolactons mit Phosphorpentoxyd wurden Kohlenwasserstoffe der Formel $C_{12}H_{16}$ und $C_{13}H_{16}$ erhalten, die beim Überhitzen leicht in Naphtalin übergehen, das auch als Produkt der Destillation mit Zinkstaub auftritt.

Das von *Kallen*⁴⁾ aufgefundene Isomere vom Smp. 112°, das Iso-alantolacton, wurde von *Sprintz*⁶⁾ näher untersucht. Es lässt sich wie auch das Alantolacton durch Alkali zu einer Oxyssäure aufspalten, die in beiden Fällen wieder leicht das Lacton zurückliefern. Das Iso-alantolacton kann man aus seinem amorphen Dichlorhydrat regenerieren. Mit Natriumamalgam liefert sowohl das Dichlorhydrat wie das Lacton selbst ein Dihydro-iso-alantolacton vom Smp. 166°. Die Destillation mit Zinkstaub lieferte gleichfalls Naphtalin.

Wir haben die Untersuchung dieser Lactone aufgenommen in der Meinung, dass es sich dabei um Sesquiterpenverbindungen handeln könne, und insbesondere um die Frage nach deren Beziehungen zum Santonin zu prüfen.

¹⁾ XLIV. Mitt. Helv. **14**, 233 (1931).

²⁾ Vgl. *Semmler*, Ätherische Öle, **1905**, Bd. III, 812.

³⁾ Auf alle Einzelheiten der kürzlich erschienenen Publikation von *Hansen*, B. **64**, 67 (1931) einzugehen erübrigt sich, da derselbe unsere Priorität hervorgehoben hat. Vgl. daselbst.

⁴⁾ B. **9**, 154 (1876).

⁵⁾ A. **285**, 349 (1895).

⁶⁾ B. **34**, 775 (1901); Arch. Pharm. **239**, 201 (1901).

Die beiden Lactone lieferten bei der Dehydrierung nach *Diels* mit Selen in reichlicher Menge das 1-Methyl-7-äthyl-naphtalin(II), dessen Pikrat und Styphnat sich mit den synthetischen Präparaten¹⁾ als identisch erwiesen. Diesen Kohlenwasserstoff haben wir mit Kaliumferricyanid zur Naphtalin-1,7-dicarbonsäure oxydiert, die in gut krystallisierter bei 294—296° schmelzender Form erhalten werden konnte, während wir früher²⁾, ausgehend von Eudalin, ein wohl analysenreines, aber doch mit geringen Mengen Begleitkörper verunreinigtes amorphes Präparat dieser Säure vom Smp. etwa 265° in den Händen hatten. Es wurde schon wiederholt beobachtet, dass sich die Schmelzpunkte von Naphtalin-dicarbonsäuren bei oft wiederholtem Umkrystallisieren noch beträchtlich über die tiefer schmelzender amorpher (auch analysenreiner) Präparate steigern lassen.

Die katalytische Hydrierung der beiden Lactone in Essigesterlösung in Gegenwart von Platinmohr ergab identische Tetrahydroprodukte vom Smp. 140° und $[\alpha]_D + 15$ bis 16°. Da von *Clemo* und *Haworth*³⁾ für das Desoxy-tetrahydro-santonin(I) der gleiche Schmelzpunkt⁴⁾ angegeben wird, so besteht die Möglichkeit, dass das Tetrahydro-alantolacton mit demselben entweder ganz identisch ist oder doch stereoisomer. Vollständige Identität wäre in Anbetracht der anwesenden sechs asymmetrischen Kohlenstoffatome sehr bemerkenswert. Sicher ist jedenfalls jetzt schon, dass die beiden Alantolactone sich voneinander nur durch die verschiedene Lage der beiden Doppelbindungen unterscheiden.

Bevor wir noch über die Lage der Lactongruppe orientiert waren, unternahmen wir den Versuch, das Kohlenstoffatom des Lactoncarbonyls in den bei der Dehydrierung entstehenden Naphtalinkohlenwasserstoff hinein zu bekommen. Wir benützten dazu eine von uns schon wiederholt angewandte Methodik⁵⁾. Es wurde das Tetrahydro-alantolacton mit Natrium und Alkohol zum Glykol reduziert, dem bei Annahme der Formeln VI—VIII für die Alantolactone die Formel III zukommt. Das bei Behandlung desselben mit Bromwasserstoff gewonnene Bromid wurde mit Chinolin erhitzt und der schliesslich erhaltene Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$, der in seinen physikalischen Konstanten annähernd mit den natürlichen

¹⁾ Vgl. dazu *Helv.* **13**, 1117 (1930). Die synthetischen Präparate verdanken wir Herrn Prof. *Heilbron*.

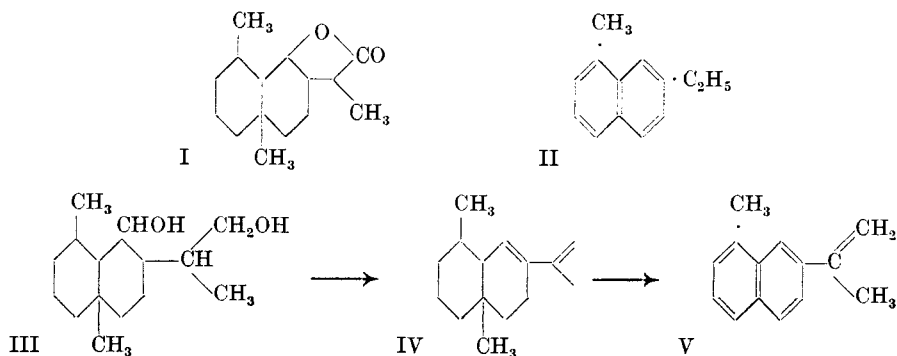
²⁾ *Helv.* **5**, 932 (1922).

³⁾ *Soc.* **1930**, 2579.

⁴⁾ Anm. bei der Korrektur: Inzwischen hat der eine von uns gemeinsam mit *A. Steiner* Desoxy-tetrahydro-santonin bereitet, das bei 150—151° (nicht korr.) schmolz, übereinstimmend mit den kürzlich erschienenen Angaben von *Wedekind* und *Tettweiler* *B.* **64**, 398 (1931). Es liegt also anscheinend doch Stereoisomerie zwischen Tetrahydro-alantolacton und Desoxy-tetrahydro-santonin vor.

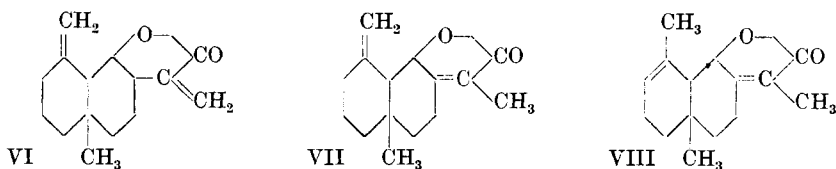
⁵⁾ Vgl. z. B. *Helv.* **14**, 203 (1931).

Sesquiterpenen der Hydronaphtalinreihe übereinstimmt, mit Selen dehydriert. Es entstand dabei ein Naphtalinkohlenwasserstoff, dessen Pikrat und Styphnat sehr ähnliche Schmelzpunkte wie die gleichen Derivate des Eudalins (1-Methyl-7-isopropyl-naphtalin) aufweisen, aber mit denselben beträchtliche Schmelzpunktsdepressionen geben. Eine Analyse des Pikrats lässt vermuten, dass hier das 1-Methyl-7-isopropenyl-naphtalin (V) entstanden war, was auch auf Grund der Formel III gut zu begreifen ist. Dem Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$ müsste dann die Formel IV zukommen.



Eine in analoger Weise begonnene Reaktionsfolge, ausgehend vom Alantolacton, wurde wegen zu schlechter Ausbeuten abgebrochen.

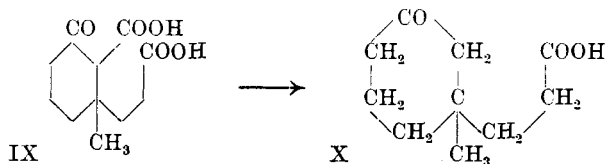
Die Tatsache, dass sowohl Alantolacton wie auch Iso-alantolacton mit Natriumamalgam schon in der Kälte zu Dihydroprodukten reduzierbar sind, erlaubt für die Lagerung der einen Doppelbindung in beiden Lactonen nur zwei Möglichkeiten, ausgehend in die beiden Richtungen vom Kohlenstoffatom aus, das das Lactoncarbonyl trägt, also entsprechend den Formeln VI und VII:



Die Ozonisation des Alantolactons gab uns dann noch einen Hinweis auf die Lage der zweiten Doppelbindung und gleichzeitig auch eine indirekte Bestätigung des Bindungsortes des Lactonsauerstoffs.

Die Spaltprodukte des Ozonids wurden zunächst mit Kaliumpermanganat einer gelinden Nachoxydation unterzogen und dann in saure und neutrale Bestandteile zerlegt. Erstere wurden verestert und dann fraktioniert destilliert. Die Verarbeitung aller Spaltprodukte ist noch nicht abgeschlossen. Aus den tiefersiedenden

Anteilen konnte in geringer Menge das gut krystallisierte Semicarbazon des Methylesters einer Ketosäure $C_{10}H_{16}O_3$ isoliert werden. Es wurde ausserdem auch die leicht krystallisierende Ketosäure selbst, sowie deren Semicarbazon analysiert, so dass die Formel sichergestellt ist. Unter Berücksichtigung der in den Formeln VI und VII angedeuteten zwei Möglichkeiten für die Lage der Doppelbindung neben der Carbinolgruppe kann sich eine Ketosäure $C_{10}H_{16}O_3$ nur dann bilden, wenn die zweite Doppelbindung im anderen Ringe semicyclisch gebunden ist, also entsprechend den Formeln VI und VII. Die Lage der anderen Doppelbindung kann dann entweder nach VI oder nach VII sein, denn in beiden Fällen¹⁾ wird bei der Einwirkung von Ozon und Permanganat zunächst die unbeständige Ketodicarbonsäure IX entstehen, die als β -Ketosäure unter Abspaltung von Kohlendioxyd in die Ketosäure X übergehen muss, die die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_3$ aufweist.

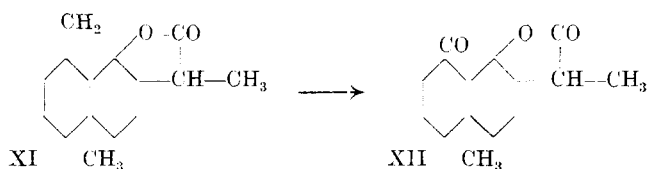


Da wir zum beschriebenen Abbau wegen der schwierigen Zugänglichkeit in ganz reiner Form ein Alantolacton verwenden mussten, dem noch die im Alantöl vorkommenden Begleitkörper, wie z. B. Iso-alantolacton und andere, beigemischt sein konnten, so möchten wir es vorläufig unentschieden lassen, ob die Formel VI bzw. VII dem Alantolacton selbst oder aber der Isoverbindung zukommt. Wenn man übrigens bedenkt, dass beide Lactone bei der katalytischen Hydrierung identische Tetrahydroverbindungen liefern, mit Natriumamalgam dagegen verschiedene Dihydroderivate bilden, so müssen sie sich durch eine verschiedene Lage der zweiten, von der Carbinolgruppe entfernten, Doppelbindung unterscheiden. Da aber auch die Dichlorhydrate beider Lactone, woraus sich diese wieder unverändert regenerieren lassen, voneinander verschieden sind, so folgt klar, dass die Lagen der Doppelbindungen derart sein müssen, dass sich nicht aus beiden die gleichen Dichlorhydrate ableiten können. Von den oben gegebenen Formeln VI—VIII könnten wohl VI und VIII, nicht aber VI und VII oder VII und VIII den beiden Lactonen entsprechen.

Unter den neutralen, bei der Einwirkung von Ozon und Permanganat aufs unreine Alantolacton isolierten Produkten erhielten wir einen gut krystallisierten Körper vom Smp. 203—204° der

¹⁾ Besonders glatt nach Formel VII.

Zusammensetzung $C_{14}H_{20}O_3$, der noch die Lactongruppe unverändert enthält. Es könnte hier das Ketolacton XII vorliegen, entstanden aus einem im Alantöl enthaltenen Dihydro-lacton XI:



Wir hatten ferner versucht durch partielle katalytische Hydrierung des Alantolactons und des Iso-alantolactons reine Dihydroverbindungen zu erhalten, was jedoch nicht einwandfrei gelang, da auch bei der Einwirkung von nur 1 Mol Wasserstoff wenigstens beim Isolacton schon teilweise Bildung eines Tetrahydroderivats eintrat, das mit dem oben beschriebenen nicht identisch war. Daneben war wohl ein Gemisch von Dihydroverbindungen entstanden, die sich nicht nur durch gleichzeitig eintretende Hydrierung verschiedener Doppelbindungen, sondern wie beim Tetrahydroderivat auch durch Stereoisomerie infolge Anlagerung von Wasserstoff in cis- oder trans-Stellung gebildet haben können.

Von Interesse ist schliesslich noch hervorzuheben, dass auch das im Alantöl vorhandene Sesquiterpengemisch das gleiche Kohlenstoffgerüst aufweist, wie die Lactone. Dieses Sesquiterpengemisch ist in der Hauptsache monocyclisch und liefert beim Dehydrieren mit Selen Eudalin. Es kommen ferner neben den krystallisierten Lactonen noch ölige Isomere vor, die auch bei langem Stehen nicht krystallisieren und nach der Destillation die gleichen Analysenwerte geben, wie die krystallisierten Körper. Bei der Dehydrierung dieser flüssigen Lactone bildet sich auch 1-Methyl-7-äthyl-naphtalin, das selbstverständlich wenigstens teilweise aus den im flüssigen Lacton aufgelösten krystallisierten Isomeren entstanden sein kann. Es ist also sicher, dass im Alantöl mehr als zwei isomere Lactone enthalten sind. Aber auch bei den sogenannten reinen bei 76° und 112° schmelzenden Lactonen ist man vorläufig nicht sicher, wirklich einheitliche Körper vor sich zu haben. Wir werden in einer späteren Abhandlung zeigen, dass der Sesquiterpenalkohol Eudesmol je nach seiner Provenienz aus einem Gemisch von wechselnden Mengen zweier Isomerer mit cyclischer und semicyclischer Lage der einen Doppelbindung (analog derjenigen in den Formeln VII und VIII) besteht, ohne dass dadurch der Schmelzpunkt und die spezifische Drehung merklich geändert werden. Die weitere Untersuchung der reinen Alantolactone, die wir in Angriff genommen haben, wird auch diesen Punkt berücksichtigen müssen.

Experimenteller Teil.

Isolierung des Alantolactons und des Iso-alantolactons aus dem Alantöl sowie aus Handelspräparaten.

Die von den Firmen *Merck*, *Schimmel* und *Schuchardt* bezogenen Handelspräparate des Helenins schmolzen alle unscharf von etwa 60—90° und bestehen aus einem Gemisch wechselnder Mengen von Alantolacton (Helenin) und Iso-alantolacton (Iso-helenin). Durch wiederholtes Umkrystallisieren der schwerer löslichen Anteile gelingt es schliesslich bis 15% des Handelspräparates an Isolacton vom Smp. 111—112° (nicht korr.) zu erhalten, dagegen ist die Gewinnung reinen Alantolactons aus den Mutterlaugen noch mühsamer. Man kommt wohl leicht zu Präparaten vom Smp. von etwa 70°, der sich durch weiteres Umkrystallisieren nur sehr langsam steigern lässt.

Einfacher war die Reindarstellung des Alantolactons ausgehend von Alantöl, das von der Firma *Schimmel & Co.* bezogen war. Dieses Öl besteht bei gewöhnlicher Temperatur aus einem von öligen Bestandteilen durchtränkten Krystallbrei. 1 Kilo dieses Öls gab beim Auspressen mit einer hydraulischen Presse (Enddruck 300 Atm.) 660 g krystallisiertes Rohprodukt, das durch Destillation weiter gereinigt wurde. Es sieden davon etwa 10% bei 90—158° (0,4 mm) und 60% bei 158—162°, während der Rest als Destillationsrückstand zurückbleibt. Der Schmelzpunkt der vollständig erstarrenden Hauptfraktion liegt bei etwa 62—67° und kann durch wiederholtes Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol leicht auf 71° (nicht korr.) gebracht werden.

Untersuchung der flüssigen Anteile des Alantöls.

Die aus 1 Kilo des Alantöls durch Abpressen erhaltenen 260 g flüssiger Anteile wurden bei 0,5 mm destilliert und dabei folgende Fraktionen abgesondert:

1. 100—130°, 12 g; 2. 130—150°, 11 g; 3. 150—160°, 18 g; 4. 160—170°, 108 g; 5. 170—178°, 25 g.

Der Rest bleibt als Destillationsrückstand zurück.

Die Fraktion 1, in der man die Anwesenheit eines Sesquiterpens vermutete, wurde nochmals destilliert, wobei 5,5 g bei etwa 92—100°, unter 0,6 mm Druck, sotten. Das Produkt war weder durch Erhitzen mit 95-proz. Ameisensäure noch durch Destillation über Kalium vollständig von sauerstoffhaltigen Beimengungen zu befreien. Immerhin stimmt die Analyse der schliesslich noch zurückbleibenden 4,3 g vom Sdp. 135—138° (12 mm) annähernd für ein Sesquiterpen.

0,0876 g Subst. gaben 0,2818 g CO₂ und 0,0928 g H₂O

C ₁₅ H ₂₄	Ber. C 88,23	H 11,77%
Gef. „	87,76	„ 11,85%

$d_4^{15} = 0,8864$, $n_D^{15} = 1,5000$, M_D Ber. für C₁₅H₂₄ $\bar{M} = 67,79$. Gef. = 67,76

Es liegt also hier ein Sesquiterpengemisch vor, das grösstenteils monocyclisch ist.

Der Kohlenwasserstoff wurde nach der *Diels'schen* Methode dehydriert, indem man ihn während 24 Stunden mit dem $1\frac{1}{2}$ -fachen Gewicht Selen auf $280\text{--}300^\circ$ erhitze. Das Umsetzungsprodukt wurde aus dem Reaktionsgemisch mit Äther ausgezogen. 0,7 g des löslichen Anteils sieden unscharf von $125\text{--}165^\circ$ (12 mm) und der Rest bleibt als Destillationsrückstand zurück. Aus dem Destillat erhielt man 0,7 g Eudalin-pikrat, das durch Schmelzpunkt und Mischprobe 90° identifiziert wurde. Nach dem Regenerieren des Eudalins wurde daraus noch das Styphnat hergestellt, das bei 120° schmolz und mit Eudalin-styphnat gemischt keine Schmelzpunktsdepression ergab.

Die Fraktionen 2 und 3 der flüssigen Anteile des Alantöls wurden nochmals fraktioniert, wobei es sich herausstellte, dass die oberhalb 155° (0,5 mm) siedenden Anteile, ebenso wie auch die ursprüngliche Fraktion 4 beim Abkühlen teilweise krystallisieren. Die festen Anteile wurden abgenutscht und von den flüssig bleibenden der bei 150° (0,5 mm) siedende Hauptteil analysiert.

0,0900 g Subst. gaben 0,2556 g CO_2 und 0,0774 g H_2O

0,0905 g Subst. gaben 0,2579 g CO_2 und 0,0765 g H_2O

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_2$	Ber. C 77,6	H 8,6%
	Gef. „ 77,5; 77,7	„ 9,6; 9,4%

Die Analysen stimmen ungefähr auf die Formel der krystallisierten Alantolactone. Auch bei langem Stehen zeigte dieses Öl keine Neigung zum Krystallisieren.

17 g dieses Produkts wurden mit 26 g Selen 40 Stunden auf $290\text{--}320^\circ$ erhitzt, wonach man 3,3 g eines bei $125\text{--}145^\circ$ (12 mm) siedenden Dehydrierungsprodukts erhielt, woraus ein Pikrat zu erhalten war, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei $95\text{--}96^\circ$ schmolz und mit dem weiter unten beschriebenen Pikrat des 1-Methyl-7-äthyl-naphtalins gemischt keine Schmelzpunktsdepression gab. Der Naphtalinkohlenwasserstoff wurde aus dem Pikrat regeneriert und aus dem bei $134\text{--}136^\circ$ (12 mm) siedendem Öl das Styphnat hergestellt. Letzteres erwies sich nach Schmelzpunkt und Mischprobe $125\text{--}126^\circ$ als identisch mit dem Styphnat des 1-Methyl-7-äthyl-naphtalins.

Dehydrierung von Alantolacton und Iso-alantolacton mit Selen.

3 g Alantolacton wurden mit 4,5 g Selen dehydriert. Bei der Destillation des ätherischen Auszuges der Dehydrierungsprodukte werden folgende Fraktionen erhalten: 1) $95\text{--}120^\circ$, 0,6 g; 2) $120\text{--}140^\circ$, 0,8 g, 3) $140\text{--}175^\circ$, 0,2 g. Die ersten beiden Fraktionen sind dünnflüssig und letztere dickflüssig. Ein krystallisiertes Pikrat erhielt man nur aus den Fraktionen 1 und 2. Nach dem Abpressen auf

Ton und zweimaligem Umkrystallisieren werden 1,3 g des bei 95—96° schmelzenden Pikrats des 1-Methyl-7-äthyl-naphtalins erhalten, das mit dem synthetischen Produkt¹⁾ keine Schmelzpunktsdepression gab. Die Ausbeute an reinem Pikrat betrug so etwa 25%. Der aus dem Pikrat regenerierte Kohlenwasserstoff sott bei 134,5—136° (12 mm) und das daraus hergestellte Styphnat schmolz bei 126°. Es erwies sich nach der Mischprobe als identisch mit dem Styphnat des genannten synthetischen Kohlenwasserstoffs¹⁾.

Analyse des Pikrats:

4,216 mg Subst. gaben 8,79 mg CO₂ und 1,61 mg H₂O
 $C_{19}H_{17}O_3N_3$ Ber. C 57,12 H 4,29%
 Gef. „ 56,89 „ 4,27%

Analyse des Styphnats:

4,222 mg Subst. gaben 8,47 mg CO₂ und 1,55 mg H₂O
 $C_{19}H_{17}O_3N_3$ Ber. C 54,92 H 4,13%
 Gef. „ 54,71 „ 4,11%

Iso-alantolacton wurde mit der gleichen Ausbeute an Naphtalin-kohlenwasserstoff dehydriert.

Oxydation des 1-Methyl-7-äthyl-naphtalins zur Naphtalin-1,7-dicarbonsäure.

Gearbeitet wurde nach der Vorschrift von Weissgerber und Kruber²⁾: 1,7 g des Kohlenwasserstoffs wurden unter Schütteln mit einer Lösung von 200 g Kaliumferriocyanid und 35 g Kaliumhydroxyd in 500 cm³ Wasser bei etwa 60° oxydiert. Nach 2-tägigem Behandeln wurden nochmals 80 g bzw. 14 g der beiden Reagentien zugefügt und nach weiteren 2 Tagen wieder 40 g bzw. 7 g. Nach noch 2-tägigem Schütteln wurde der unveränderte Kohlenwasserstoff mit Äther ausgezogen und dann das angesäuerte Reaktionsgemisch mit Äther im Extraktionsapparate extrahiert. Aus 2 g bei der Oxydation wirklich abgebauten Kohlenwasserstoffs wurden nach dem Verdampfen des Lösungsmittels 0,6 g eines festen Produkts erhalten, das nach wiederholtem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 294 bis 296° unter Zersetzung schmolz und aus einem mikrokrySTALLINEN Pulver bestand. Weiteres Umlösen änderte den Schmelzpunkt nicht mehr.

4,708 mg Subst. gaben 11,430 mg CO₂ und 1,64 mg H₂O
 4,944 mg Subst. gaben 12,010 mg CO₂ und 1,73 mg H₂O
 11,3 mg Subst. verbrauchten 0,984 cm³ 0,0972-n. Natronlauge
 $C_{12}H_8O_4$ Ber. C 66,67 H 3,71% Äquiv.-Gew. 108
 Gef. „ 66,25; 66,26 „ 3,90; 3,93% „ 118

Aus dieser Säure wurde mit Diazomethan der Dimethylester hergestellt. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol schmilzt

¹⁾ Vgl. Helv. 13, 1123 (1930). Die synthetischen Produkte verdanken wir der Liebenswürdigkeit von Herrn Prof. Heilbron.

²⁾ B. 52, 352 (1919).

derselbe bei 86—87° und ändert bei weiterem Umlösen den Schmelzpunkt nicht mehr.

4,700 mg Subst. gaben 11,825 mg CO₂ und 2,145 mg H₂O

C₁₄H₁₂O₄ Ber. C 68,82 H 4,96%
Gef. „ 68,62 „ 5,11%

Katalytische Hydrierung des Alantolactons.

Dihydro-alantolacton (?). Eine partielle Hydrierung des Alantolactons kann in der Regel erzielt werden, wenn man in Essigesterlösung in Gegenwart von Platinschwarz bei Zimmertemperatur arbeitet. Das zweite Mol Wasserstoff wirkt in der Kälte langsamer ein als das erste, so dass man nach der Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff die Hydrierung abbrechen kann und durch Umkrystallisieren aus Alkohol des entstandenen Produkts gelingt es dann analysenreines Dihydro-alantolacton zu gewinnen. Der Schmelzpunkt liegt schliesslich bei 129—130° (nicht korr.) bzw. 134° (korr.). Das Dihydroprodukt ist ebenso wie die Tetrahydroverbindung in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich. Der Schmelzpunkt des Gemisches mit der Tetrahydroverbindung liegt unscharf bei etwa 129—136°. Die Dihydroverbindung gibt mit Tetranitromethan eine deutliche Gelbfärbung.

$[\alpha]_D = -24,6^\circ$ (in 5-proz. alkohol. Lösung)

0,0906 g Subst. gaben 0,2562 g CO₂ und 0,0773 g H₂O

0,0892 g Subst. gaben 0,2520 g CO₂ und 0,0762 g H₂O

C₁₅H₂₂O₂ Ber. C 76,92 H 9,40%
Gef. „ 77,12; 77,05 „ 9,48; 9,49%

Es muss aber vorläufig dahingestellt bleiben, ob es sich hier um einen einheitlichen Körper handelt. Das Vorliegen eines Gemisches isomerer Dihydroverbindungen, sowie vielleicht auch Beimengung von etwas Tetrahydroprodukt wäre nicht ausgeschlossen (vgl. dazu die partielle Hydrierung des Iso-alantolactons).

Tetrahydro-alantolacton. Vollständige Absättigung kann leicht erzielt werden, wenn man die Essigesterlösung des Alantolactons bei der katalytischen Hydrierung erwärmt. Das Tetrahydroprodukt schmilzt nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 139—140° (nicht korr.) bzw. 143—144° (korr.) und änderte bei weiterem Umlösen seinen Schmelzpunkt nicht mehr. Mit Tetranitromethan tritt keine Gelbfärbung ein. Die Löslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, besonders in der Kälte, ist geringer als beim Alantolacton.

$[\alpha]_D = +15,2^\circ$ (in 5-proz. alkohol. Lösung)

0,0920 g Subst. gaben 0,2571 g CO₂ und 0,0826 g H₂O

0,1015 g Subst. gaben 0,2933 g CO₂ und 0,0912 g H₂O

C₁₅H₂₄O₂ Ber. C 76,26 H 10,16%
Gef. „ 76,22; 76,11 „ 9,99; 9,98%

Katalytische Hydrierung des Iso-alantolactons.

Partielle Hydrierung. Nach der Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff beginnt das Hydrierungsprodukt aus der Essigesterlösung auszufallen. Beim Einengen der Essigesterlösung krystallisiert es reichlich aus und schmilzt nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 151—152°. Mit Tetranitromethan entsteht eine deutliche Gelbfärbung.

$$[\alpha]_D = +26,2^{\circ} \text{ (in 5-proz. alkohol. Lösung)}$$

4,878 mg Subst. gaben 13,690 mg CO₂ und 4,17 mg H₂O

3,299 mg Subst. gaben 9,265 mg CO₂ und 2,87 mg H₂O

C₁₅H₂₂O₂ Ber. C 76,92 H 9,40%

Gef. „ 76,52; 76,60 „ 9,57; 9,74%

Noch zweimaliges Umlösen aus Alkohol hob den Smp. auf 159 bis 160°. Da nochmaliges Umkrystallisieren diesen Schmelzpunkt nicht mehr wesentlich änderte, wurde das Präparat wieder analysiert.

3,960 mg Subst. gaben 11,06 mg CO₂ und 3,56 mg H₂O

3,722 mg Subst. gaben 10,405 mg CO₂ und 3,26 mg H₂O

C₁₅H₂₄O₂ Ber. C 76,26 H 10,16%

Gef. „ 76,17, 76,24 „ 10,06, 9,80%

Die Analyse stimmte also annähernd auf ein Tetrahydro-iso-alantolacton. Der Körper zeigte noch eine geringe Gelbfärbung mit Tetranitromethan, so dass eine Beimengung von kleinen Mengen Dihydroprodukt anzunehmen ist.

Tetrahydro-iso-alantolacton. Das in gleicher Weise wie oben beim Tetrahydro-alantolacton gewonnene vollständig hydrierte Produkt besitzt den gleichen Schmelzpunkt wie jenes und gibt gemischt mit demselben keine Schmelzpunktsdepression.

$$[\alpha]_D = +16,0^{\circ} \text{ (in 5-proz. alkohol. Lösung)}$$

Die beiden Tetrahydro-lactone scheinen also identisch zu sein.

Ozonisation des Alantolactons.

Wegen der schwierigen Bereitung grösserer Mengen ganz reinen Alantolactons konnte bisher nur mit dem zwischen 66—72° schmelzenden gearbeitet werden. 150 g desselben wurden in der fünf-fachen Menge Eisessig gelöst und bei Zimmertemperatur bis zur Brombeständigkeit ozonisiert. Das Ozonid zersetzte man durch dreistündiges Erwärmen der Lösung auf dem Wasserbade und destillierte den Eisessig im Vakuum weitgehend ab. Der Rückstand wurde in verdünnter Natronlauge gelöst und dann unter Rühren und Eiskühlung solange mit einer 2,5-proz. Kaliumpermanganatlösung versetzt, bis die Farbe derselben bei kurzem Stehen bei Zimmertemperatur noch bestehen blieb, wozu etwa 7,2 Liter der Lösung nötig waren. Den Überschuss des Permanganats zerstörte man durch Zusatz von Methylalkohol. Die neutralen Oxydationsprodukte

wurden durch Ausziehen mit Äther gewonnen. Nach dem Verdampfen der ätherischen Lösung blieb eine kleine Menge eines grossentheils krystallisierenden Öls zurück. Die Krystalle wurden durch Abpressen auf Ton und zweimaliges Umlösen aus Alkohol gereinigt, wonach sie bei 203—205° schmelzen.

4,726 mg Subst. gaben 12,340 mg CO₂ und 3,66 mg H₂O

5,129 mg Subst. gaben 13,365 mg CO₂ und 3,97 mg H₂O

3,621 mg Subst. gaben 9,44 mg CO₂ und 2,81 mg H₂O

12,91 mg Subst. wurden 5 Stunden mit 2 cm³ 0,2-n. Natronlauge gekocht, wobei 0,285 cm³ derselben verbraucht waren

C ₁₄ H ₁₈ O ₃	Ber. C 71,8	H 7,7%	Äquiv.-Gew. 234
C ₁₄ H ₂₀ O ₃	„ „ 71,2	„ 8,5%	„ 236
Gef. „	71,18; 71,10; 71,10	„ 8,67; 8,66; 8,68%	„ 226

Es könnte hier also das Spaltprodukt XII des Dihydrolactons der Formel XI vorliegen.

Die alkalische Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert und im Extraktionsapparate erschöpfend mit Äther extrahiert. Der ganze Extrakt wurde durch 24-stündiges Kochen mit der fünffachen Menge 20-proz. methylalkoholischer Schwefelsäure verestert. Die Hälfte des Methylalkohols wurde am kochenden Wasserbade abdestilliert, den Rückstand versetzte man mit Wasser und zog ihn mit Äther aus. Nach dem Waschen mit Sodalösung wurden die erhaltenen 88 g neutraler Produkte einer zweimaligen fraktionierten Destillation unterzogen, wobei man folgende Anteile absonderte:

Fraktion	Sdp.	Druck	g	% C	% H
1	96—115°	12 mm	3,2	57,6	8,3
2	115—130°	„	2,4	62,0	8,9
3	130—140°	„	6,2	64,7	8,9
4	140—150°	„	10,3	66,1	8,7
5	100—120°	0,5 mm	4,8	64,5	8,5
6	120—130°	„	13,0	62,9	8,7
7	130—140°	„	10,6	61,4	8,3
8	140—150°	„	5,1	61,7	7,9
9	150—210°	„	20,2	—	—

Von allen Fraktionen wurden kleine Proben mit Semicarbazid angesetzt, wobei nur aus den Fraktionen 2, 3 und 4 krystallisierte Produkte erhalten werden konnten, die sich als identisch erwiesen und nach dreimaligem Umkrystallisieren bei 207—208° schmolzen. Aus den drei Fraktionen erhielt man zusammen 2,4 g reines Semicarbazon.

3,643 mg Subst. gaben 7,57 mg CO₂ und 2,77 mg H₂O

C ₁₂ H ₂₁ O ₃ N ₃	Ber. C 56,4	H 8,3 %
Gef. „	56,67	„ 8,51%

Durch Erwärmen mit 10-proz. Salzsäure am Wasserbade wurde das Semicarbazon gespalten und die durch Ausziehen mit Äther erhaltene Substanz zur vollständigen Verseifung der Estergruppe mit alkoholischer Kalilauge gekocht. Die schliesslich gewonnene Ketosäure X siedet bei 140—141° (0,4 mm) und krystallisiert nach längerem Stehen. Durch Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther erhielt man ein bei 67—69° schmelzendes Präparat.

4,158 mg Subst. gaben 9,91 mg CO₂ und 3,29 mg H₂O
 3,988 mg Subst. gaben 9,50 mg CO₂ und 3,14 mg H₂O
 20,03 mg Subst. verbr. 5,461 cm³ 0,02-n. Lauge
 C₁₀H₁₆O₃ Ber. C 65,2 H 8,7% Äquiv.-Gew. 184,1
 Gef. „ 65,00; 64,97 „ 8,85; 8,84% „ 183,4

Wiederholtes Umkrystallisieren aus dem gleichen Lösungsmittel erhöhte schliesslich den Smp. bis auf 92—93°, wonach er sich nicht mehr änderte.

3,788 mg Subst. gaben 9,02 mg CO₂ und 2,92 mg H₂O
 Gef. C 64,95 H 8,63%

Das aus der krystallisierten Säure hergestellte Semicarbazon schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 183—185°.

3,765 mg Subst. gaben 7,55 mg CO₂ und 2,60 mg H₂O
 C₁₁H₁₆O₃N₃ Ber. C 54,8 H 7,9 %
 Gef. „ 54,69 „ 7,73%

Reduktion des Alantolactons mit Natrium und Alkohol.

10 g Alantolacton wurden in 50 cm³ absoluten Alkohol gelöst und in die kochende Lösung möglichst rasch 10 g Natrium eingetragen. Unter Erwärmen des Reaktionsgemisches im Ölbad auf etwa 110° wurde durch Zutropfen von weiteren 50 cm³ absolutem Alkohol das Natrium in Lösung gebracht. Nach Zusatz von 30 cm³ Wasser wurde der Alkohol mit Wasserdampf abdestilliert. Beim Versetzen des Rückstandes mit Äther bilden sich drei Schichten, wovon die mittlere aus dem Natriumsalz der bei der Reduktion gebildeten Säure (die bisher noch nicht näher untersucht wurde) besteht, das in der starken Lauge schwer löslich ist. Es wurde daher die Lauge abgetrennt und das Salz durch Wasserzusatz in Lösung gebracht. Die ätherische Lösung wurde einigemal mit Wasser gewaschen. Man erhält so 5,8 g neutraler Produkte, wovon 3,0 g bei 160—175° (0,4 mm) destillierten und der Rest als Destillationsrückstand zurückblieb. Bei nochmaliger Destillation siedet die Hauptmenge einheitlich bei 168—170° (0,4 mm).

0,1317 g Subst. gaben 0,3664 g CO₂ und 0,1295 g H₂O
 0,1391 g Subst. gaben 0,3863 g CO₂ und 0,1355 g H₂O
 C₁₅H₂₆O₂ Ber. C 75,63 H 11,02%
 Gef. „ 75,88; 75,74 „ 10,93; 10,82%

Es liegt hier also wohl das einfach ungesättigte Glykol vor.

Behandlung des Glykols mit Phosphorpentachlorid in Petrol-ätherlösung und nachheriges Erhitzen des isolierten Umsetzungsproduktes mit Chinolin auf 250° führte zu einem sauerstoffhaltigen, unscharf siedenden Öl.

Bei zwölfstündigem Erhitzen des Glykols mit der fünffachen Menge bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 100° wird ein Reaktionsprodukt erhalten, wovon in undestilliertem Zustand eine Brombestimmung ausgeführt wurde, die auf ein Gemisch eines Mono- und eines Dibromides stimmte (gef. 33,5% Br, ber. für $C_{15}H_{24}Br_2$ 44,0%). Auch eine wiederholte Behandlung mit Bromwasserstoff in der gleichen Weise erhöhte den Bromgehalt des undestillierten Reduktionsproduktes nicht (gef. 33,2% Br). Es scheint also sowohl mit Phosphorpentachlorid wie auch mit Bromwasserstoff teilweise Bildung des Tetrahydrofuranringes stattzufinden.

Reduktion des Tetrahydro-alantolactons mit Natrium und Alkohol.

Die Reduktion wurde in der gleichen Weise ausgeführt, wie sie oben für das Alantolacton beschrieben ist. Die Ausbeute an Glykol war hier jedoch wesentlich besser. Die entsprechenden sauren Produkte wurden noch nicht genauer untersucht. Aus 31 g Lacton wurden 16,3 g bei 167—170° (0,4 mm) siedenden Glykols (III) neben nur 0,5 g Destillationsrückstand erhalten. Das Glykol stellt eine zähe farblose Masse dar.

Überführung des Glykols (III) aus Tetrahydro-alantolacton in 1-Methyl-7-isopropenyl-naphtalin (V).

Das Glykol III wurde in der oben beim ungesättigten Glykol beschriebenen Weise mit Bromwasserstoff umgesetzt. Das nicht destillierte Umsetzungsprodukt gibt annähernd auf das Dibromprodukt stimmende Werte.

0,1775 g Subst. gaben 0,1792 g AgBr
 $C_{15}H_{26}Br_2$ Ber. Br 43,7 Gef. Br 43,1%

Das Öl wurde mit der doppelten Menge Chinolin $\frac{1}{2}$ Stunde auf 200° erhitzt. Nach wiederholtem Schütteln der ätherischen Lösung mit Salzsäure erhielt man ein Umsetzungsprodukt, das noch 12% Brom enthielt. Bei der Vakuumdestillation desselben wird Bromwasserstoff abgespalten. Das bei 130—140° (12 mm) siedende Öl enthielt noch 3,6% Br. Die Destillation desselben über Natrium ergab schliesslich eine bromfreie bei 130—133° (12 mm) siedende Flüssigkeit, die noch 1% Sauerstoff enthielt.

4,490 mg Subst. gaben 14,365 mg CO_2 und 4,59 mg H_2O

$C_{15}H_{24}$ Ber. C 88,2 H 11,8%
 Gef. „ 87,3 „ 11,4%

$d_4^{19} = 0,918$, $n_D^{19} = 1,5104$

Diese Daten stimmen annähernd für ein bicyclisches Sesquiterpen vom hydrierten Naphtalintypus.

Zur Dehydrierung wurden 0,9 g des Kohlenwasserstoffs mit 1,5 g Selen während 20 Stunden auf 300° am Rückfluss gekocht. Das tief blauviolett gefärbte Produkt wurde in Petroläther gelöst und durch Schütteln mit Phosphorsäure vom spez. Gew. 1,70 entfärbt. Das so abgetrennte Azulen wurde nicht näher untersucht. Die aus der Petrolätherlösung gewonnenen 0,3 g des farblosen Dehydrierungsprodukts wurden ins Pikrat umgewandelt, das nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 87—88° schmolz. Mit Eudalin-pikrat sowie mit dem Pikrat des 1-Methyl-7-äthyl-naphtalins gemischt tritt eine starke Depression des Schmelzpunktes ein.

3,873 mg Subst. gaben 8,32 mg CO₂ und 1,47 mg H₂O

C₂₀H₁₇O₇N₃ Ber. C 58,4 H 4,1 %
Gef. „ 58,59 „ 4,23%

Aus dem regenerierten Kohlenwasserstoff stellte man das Styphnat her, das noch nicht in analysenreinem Zustand erhalten wurde. Es konnte aber durch das Auftreten starker Depressionen bei den Mischproben des nicht ganz scharf bei 112° schmelzenden Produkts dessen Verschiedenheit von den Styphnaten des Eudalins und des 1-Methyl-7-äthyl-naphtalins festgestellt werden.

Den grössten Teil der Mikroanalysen verdanken wir Herrn Dr. *M. Furter*.

Utrecht, Organisch-chemisches Laboratorium der Universität und
Zürich, Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie der
Eidg. Techn. Hochschule.

Höhere Terpenverbindungen XLVI¹⁾.

Über den stufenweisen Abbau des Caryophyllens mit Ozon und Bromlauge

von *L. Ruzicka* und *Alida H. Wind*.

(9. II. 31.)

Unter den in der Natur vorkommenden Sesquiterpenen ist das Caryophyllen nächst dem Cadinen das verbreitetste. Da beide Kohlenwasserstoffe beim Fraktionieren der ätherischen Öle nur in Form von Gemischen erhalten werden können, so dient zu ihrem Nachweis die Bildung gewisser krystallisierter Derivate: beim Cadinen das Dichlorhydrat und beim Caryophyllen das Nitrosochlorid (Smp. 177°), das Nitrosat (Smp. 162°) und das Nitrosit (Smp. 115°). Für ein-

¹⁾ XLV. Mitt. vgl. *Helv.* **14**, 397 (1931).

Diese Daten stimmen annähernd für ein bicyclisches Sesquiterpen vom hydrierten Naphtalintypus.

Zur Dehydrierung wurden 0,9 g des Kohlenwasserstoffs mit 1,5 g Selen während 20 Stunden auf 300° am Rückfluss gekocht. Das tief blauviolett gefärbte Produkt wurde in Petroläther gelöst und durch Schütteln mit Phosphorsäure vom spez. Gew. 1,70 entfärbt. Das so abgetrennte Azulen wurde nicht näher untersucht. Die aus der Petrolätherlösung gewonnenen 0,3 g des farblosen Dehydrierungsprodukts wurden ins Pikrat umgewandelt, das nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 87—88° schmolz. Mit Eudalin-pikrat sowie mit dem Pikrat des 1-Methyl-7-äthyl-naphtalins gemischt tritt eine starke Depression des Schmelzpunktes ein.

3,873 mg Subst. gaben 8,32 mg CO₂ und 1,47 mg H₂O

C₂₀H₁₇O₇N₃ Ber. C 58,4 H 4,1 %
Gef. „ 58,59 „ 4,23%

Aus dem regenerierten Kohlenwasserstoff stellte man das Styphnat her, das noch nicht in analysenreinem Zustand erhalten wurde. Es konnte aber durch das Auftreten starker Depressionen bei den Mischproben des nicht ganz scharf bei 112° schmelzenden Produkts dessen Verschiedenheit von den Styphnaten des Eudalins und des 1-Methyl-7-äthyl-naphtalins festgestellt werden.

Den grössten Teil der Mikroanalysen verdanken wir Herrn Dr. M. Furter.

Utrecht, Organisch-chemisches Laboratorium der Universität und
Zürich, Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie der
Eidg. Techn. Hochschule.

Höhere Terpenverbindungen XLVI¹⁾.

Über den stufenweisen Abbau des Caryophyllens mit Ozon und Bromlauge

von L. Ruzicka und Alida H. Wind.

(9. II. 31.)

Unter den in der Natur vorkommenden Sesquiterpenen ist das Caryophyllen nächst dem Cadinen das verbreitetste. Da beide Kohlenwasserstoffe beim Fraktionieren der ätherischen Öle nur in Form von Gemischen erhalten werden können, so dient zu ihrem Nachweis die Bildung gewisser krystallisierter Derivate: beim Cadinen das Dichlorhydrat und beim Caryophyllen das Nitrosochlorid (Smp. 177°), das Nitrosat (Smp. 162°) und das Nitrosit (Smp. 115°). Für ein-

¹⁾ XLV. Mitt. vgl. Helv. 14, 397 (1931).

gehendere Untersuchungen dient gewöhnlich das Caryophyllen aus den Stielen oder Blüten der Gewürznelken, seltener das aus den Hopfenblüten. Über die Anzahl und die genaue Unterscheidung der isomeren Caryophyllene ist man noch nicht mit voller Sicherheit orientiert. Hinderlich ist dabei besonders die Tatsache, dass sich die Caryophyllene aus den krystallisierten Derivaten nicht unverändert regenerieren lassen. Es sei zunächst ein kurzer Überblick gegeben über unsere jetzigen Kenntnisse der Isomerieverhältnisse der Caryophyllene, wobei wir uns der Nomenklatur von *E. Deussen*¹⁾ bedienen möchten.

Da das Nitrosochlorid und das Nitrosat, sowohl aus den Nelkenölen wie auch aus dem Hopfenöl, optisch inaktiv sind und deren Ausbeute am höchsten ist aus denjenigen Fraktionen der Rohcaryophyllene, die die geringste Drehung aufweisen, und da ferner deren Darstellung bei -15° geschieht, wobei eine Racemisierung wenig wahrscheinlich ist, führt *Deussen* diese Derivate auf ein inaktives, als α -Caryophyllen bezeichnetes Isomeres zurück²⁾, das im Nelkenblütenöl nur in geringer Menge, mehr im Stielöle und am reinsten im Hopfenöle enthalten ist³⁾. Das blaue Nitrosit erhält man aus den Nelkenölen in stark optisch aktiver Form ($[\alpha]_D = +166^{\circ}$), inaktiv dagegen aus dem Hopfenöl. Beide Derivate geben trotz gleichen Schmelzpunkten eine starke Depression bei der Mischprobe. Über die Ursachen dieses Unterschiedes ist man nicht aufgeklärt. *Deussen* leitet das aktive Nitrosit der Nelkenöle von einem linksdrehenden Kohlenwasserstoff ($\alpha_D = -8^{\circ}$ bis -9° vermutlich⁴⁾) ab, der als β -Caryophyllen bezeichnet wird. Da durch das α - und β -Caryophyllen die optischen Daten von einzelnen Fraktionen der beiden Nelkenöle nicht erklärt werden können, nimmt *Deussen* daneben noch die Anwesenheit eines dritten stark linksdrehenden Kohlenwasserstoffs an, der im Nelkenstielöl⁵⁾ in den tiefer (von etwa $128-130^{\circ}$, 16 mm, α_D zwischen $-21,6^{\circ}$ und -10°) und im Blütenöl⁶⁾ in den höher (von etwa $124-138^{\circ}$, 11 mm, $\alpha_D = -20^{\circ}$) siedenden Anteilen zu finden ist. Es kann sich dabei natürlich auch um verschiedene Kohlenwasserstoffe bzw. Gemische solcher handeln.

¹⁾ Vgl. besonders J. pr. [2] **120**, 133 (1929).

²⁾ Wir stimmen mit *Deussen* vollkommen überein, dass die Bezeichnung „Humulen“ für diesen Kohlenwasserstoff überflüssig und historisch unbegründet ist.

³⁾ Die Ableitung des Nitrosochlorids und des Nitrosats aus dem gleichen Kohlenwasserstoff findet in der Überführung der beiden Derivate in das gleiche Nitrobenzylamin vom Smp. $126-128^{\circ}$ ihre Stütze, J. pr. [2] **120**, 135 (1929), wo die ältere Literatur angegeben ist.

⁴⁾ Abgeleitet aus der Drehung der Hauptmenge des Caryophyllens der Nelkenblüten und der eines beträchtlichen Anteils des Stielöls.

⁵⁾ J. pr. [2] **120**, 134—136 (1929).

⁶⁾ J. pr. [2] **120**, 134—136 (1929).

Ferner seien noch zwei Caryophyllene erwähnt, die man aus krystallisierten Derivaten der natürlichen Caryophyllene herstellen kann, über deren Anwesenheit im Naturprodukt man jedoch keinen sicheren Anhaltspunkt hat. Es ist dies das *Deussen'sche* γ -Caryophyllen, das bei der Darstellung des blauen Nitrosits des β -Caryophyllens in der Mutterlauge bleibt und daher mit α -Caryophyllen verunreinigt ist. Frei von der α -Verbindung erhält man diesen Kohlenwasserstoff beim Erhitzen des Nitrosits mit Alkohol. Das β - und das γ -Caryophyllen geben identische Dichlorhydrate (Smp. 69°), woraus sich ein neues rechtsdrehendes Caryophyllen regenerieren lässt¹⁾. Während es wohl ziemlich sicher ist, dass dieser Kohlenwasserstoff nicht in nachweisbarer Menge im natürlichen Caryophyllen enthalten ist, bleibt es vorläufig unbestimmt, ob das γ -Caryophyllen ($\alpha_D = -21,7^{\circ}$) nicht vielleicht doch mit dem stark linksdrehenden Sesquiterpen des natürlichen Caryophyllens identisch ist²⁾. Wenn *Deussen* das γ -Caryophyllen als einheitlich bezeichnet, so fehlen dafür exakte Beweise, denn es lässt sich nur feststellen, dass man es praktisch frei von der α - und β -Verbindung herstellen kann. Die geschilderten verwickelten Verhältnisse der Isomerie der Caryophyllene lassen vermuten, dass man bei der Deutung der Abbauresultate leicht auf Schwierigkeiten stossen wird.

Will man also an die Konstitutionsaufklärung der natürlichen Caryophyllene durch Abbau herantreten, so muss man sich in erster Linie mit den in der Natur vorkommenden Gemischen beschäftigen. Daneben wird auch die Untersuchung regenerierter bzw. durch Isomerisierung gewonnener künstlicher Isomeren eine gewisse Rolle spielen.

Der erste gründliche Abbauersuch der Caryophyllene aus Nelkenöl stammt von *Semmler* und *Mayer*³⁾. Sie haben das ganze Sesquiterpengemisch in Eisessiglösung ozonisiert und hierauf durch Erwärmen der Lösung die Spaltung des Ozonids durchgeführt. Die sauren und neutralen Spaltprodukte wurden dann durch Destillation unter 12 mm Druck in die einzelnen Bestandteile getrennt. Es wurden so ausschliesslich flüssige Verbindungen erhalten.

Unter den sauren Spaltprodukten bildet eine Diketocarbonsäure $C_{14}H_{22}O_4$ den Hauptbestandteil. Daneben wurde in etwas geringerer Menge eine Ketocarbonsäure $C_{11}H_{18}O_3$ und spurenweise eine Säure $C_8H_{14}O_2$ isoliert. Während die Formel der letzteren Säure wohl unsicher ist⁴⁾, ist die der Ketocarbonsäure durch Analyse des krystallisierten Semicarbazons, wie auch der Säure und ihres Methylesters

¹⁾ Vgl. z. B. *Deussen* und *Meyer*, A. **388**, 154 (1912).

²⁾ *Semmler* und *Mayer*, B. **44**, 3679 (1911) neigen zu dieser Annahme.

³⁾ B. **44**, 3657 (1911).

⁴⁾ Es liegen keine gut stimmenden Analysen für die Säure bzw. ein Derivat derselben vor.

sichergestellt. Aus der Diketosäure konnte kein krystallisiertes Derivat erhalten werden, aber die Analysen der Säure und des Methylesters stimmen gut auf die angegebene Formel.

Auch aus den neutralen Spaltprodukten isolierten *Semmler* und *Mayer* drei charakterisierte Bestandteile. Die Hauptmenge bildete ein Diketo-aldehyd $C_{14}H_{22}O_3$, der bei der Oxydation in die obige Diketosäure übergeht. Der Diketo-aldehyd gab keine krystallisierten Derivate, dagegen konnten von den zwei anderen neutralen Produkten, einem Keton $C_{10}H_{18}O$ und einem Diketon $C_{12}H_{20}O_2$, krystallisierte Semicarbazone zur Analyse gebracht werden, von denen das erstere gut stimmt, letzteres dagegen Werte liefert, die von denen eines Disemicarbazons wesentlich abweichen.

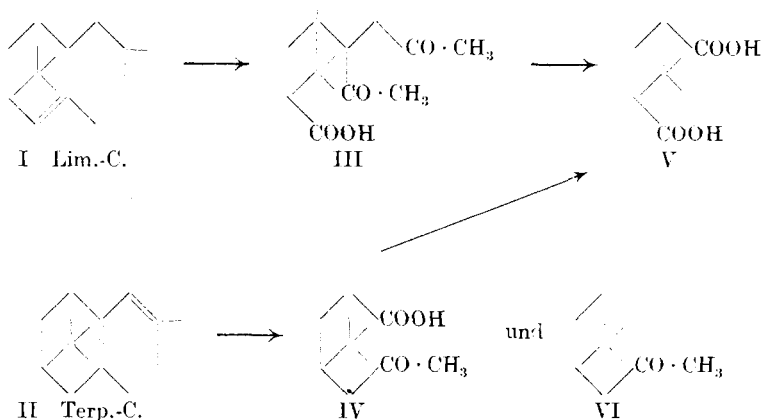
Das Keton $C_{10}H_{18}O$ konnte als Methylketon charakterisiert werden, da es mit Bromlauge eine Säure $C_9H_{16}O_2$ und mit Salpetersäure das niedere Homologe $C_8H_{14}O_2$ lieferte. Die Diketosäure und der zugehörige Diketo-aldehyd lieferten bei der Oxydation mit Salpetersäure neben Bernsteinsäure eine amorphe Dicarbonsäure $C_9H_{14}O_4$, Caryophyllensäure benannt. Das Diketon und die Ketocarbonsäure ergaben sowohl bei der Oxydation mit Salpetersäure wie auch mit Bromlauge Caryophyllensäure neben asymmetrischer Dimethyl-bernsteinsäure. Aus der Ketocarbonsäure konnte die Caryophyllensäure auch mit Kaliumpermanganat erhalten werden.

Die Caryophyllensäure lieferte keine krystallisierten Derivate, ihre Zusammensetzung folgt aus den Analysen der Säure und ihres Dimethylesters. Bemerkenswert ist der Übergang derselben in ein destillierbares Anhydrid (beim Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid) und ferner ihre grosse Beständigkeit gegen starke Salpetersäure bei 100°.

Auf Grund dieser Abbaureaktionen schliessen *Semmler* und *Mayer* auf die Anwesenheit von zwei Isomeren im Caryophyllen, denen sie die Formeln I und II zuerteilen. Die Diketosäure (III) und der Diketo-aldehyd würden sich aus dem Kohlenwasserstoff I ableiten, der als Lim.-Caryophyllen bezeichnet wird, die Ketosäure (IV) und das Monoketon (VI) aus dem sogenannten Terp.-Caryophyllen (II). Der Caryophyllensäure käme die Struktur V einer α -Methyl-norpinsäure zu.

Da sich die beiden *Semmler*'schen Formeln nicht in Isoprenreste zerlegen lassen, hat später *Busse*¹⁾ vorgeschlagen, den Platz der beiden in der Caryophyllensäure nicht mehr anwesenden Seitenketten der Caryophyllene zu vertauschen. Die sich so ergebende Formel des Lim.-Caryophyllens (VII) kann allerdings nicht richtig sein, da danach die Diketosäure eine β -Diketo-Verbindung sein müsste, was uns jedoch infolge des Ausbleibens einer Ferrichlorid-Reaktion beim Ester der Diketosäure ausgeschlossen scheint.

¹⁾ Trans. scient. chem. phys. Inst. Moskau, 1924, No. 10, 77 (C. 1927, II. 1691).



Eine weitergehende Abänderung der *Semmler*'schen Formeln stammt von *Deussen*¹⁾, der darauf hinweist, dass sich die Bildung der Bernsteinsäure nicht gut aus denselben ableiten lässt, und dass ferner die Nicht-hydrierbarkeit des Caryophyllens mit Natrium und Amylalkohol bei 170° gegen die Anwesenheit einer konjugierten Doppelbindung, also gegen die Formel II spricht²⁾. *Deussen* unterzieht das aus den Mutterlaugen des blauen Nitrosits gewonnene γ -Caryophyllen, das er für einheitlich hält³⁾, der Ozonisation in Chloroformlösung. Dabei werden Formaldehyd, Ameisensäure, Bernsteinsäure und eine neutrale Monoketoverbindung der Formel $C_{10}H_{16}O_3$, letztere durch das bei 120° schmelzende Semicarbazon, nachgewiesen⁴⁾. Die Oxydation der Spaltprodukte des Ozonids mit Salpetersäure lieferte Caryophyllensäure.



Speziell die Bildung der Bernsteinsäure veranlasst *Deussen* für das γ -Caryophyllen die Formel VIII vorzuschlagen. Aber die anderen

¹⁾ J. pr. [2] 117, 273 (1927), sowie *Deussen* und *Hacker*, J. pr. [2] 120, 269 (1929).

²⁾ Wir fanden dagegen, dass Caryophyllen leicht Maleinsäure-anhydrid addiert. Über diese Umsetzung wird in einer späteren Mitteilung berichtet werden.

³⁾ Er behauptet, dass der Kohlenwasserstoff nur weniger als 1% α -Caryophyllen enthalten könne. Die Einheitlichkeit des angewandten γ -Caryophyllens ist jedoch auf Grund der Angaben von *Deussen* selbst, J. pr. [2] 122, 270 (1930), stark in Zweifel zu ziehen, denn er erhält als Spaltprodukte des Ozonids noch ein Monoketon der ungefähren Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ (Semicarbazon, Smp. 170°), das wohl identisch ist mit der *Semmler*'schen Verbindung der gleichen Zusammensetzung.

⁴⁾ Wir erwähnen hier nur die gut charakterisierten Produkte, deren Analysenwerte befriedigend mit der Theorie übereinstimmen. Vgl. dazu noch Anm. 3.

höhermolekularen Spaltprodukte mit 10—14 Kohlenstoffatomen von *Semmler* und *Deussen* lassen sich jedoch weder aus dieser Formel noch aus der von *Deussen* fürs β -Caryophyllen vorgeschlagenen (IX) ableiten.

In der Absicht einen möglichst weitgehenden stufenweisen Abbau der Caryophyllene durchzuführen, entschlossen wir uns, das natürliche Caryophyllengemisch dem von *Deussen* benützten, angeblich weitgehend einheitlichen, sogenannten γ -Caryophyllen vorzuziehen. Die Untersuchungen *Deussen's* haben ja deutlich ergeben, obwohl vom Autor diese Schlussfolgerung nicht gezogen wird, dass dieser Kohlenwasserstoff ein Gemisch darstellt¹⁾. Weiter scheint uns keineswegs sicher zu sein, ob bei der Nitrositdarstellung nicht vielleicht eine teilweise Isomerisierung der natürlichen Caryophyllene stattfindet und im γ -Caryophyllen somit unerwünschte Begleitkörper beigemischt sein könnten. Wir haben den Abbau verschiedener Spaltprodukte des natürlichen Caryophyllens durch Ozon und andere Reagentien in Angriff genommen und berichten hier über die beim weiteren Abbau der oben erwähnten Ketocarbonsäure $C_{11}H_{18}O_3$ und der Diketocarbonsäure $C_{14}H_{22}O_4$ erhaltenen Resultate. Obwohl *Semmler* und *Mayer* angeben, dass die beiden Säuren bei der Behandlung mit Bromlauge keine primären Abbauprodukte liefern, sondern neben einem nicht weiter untersuchten Gemisch gleich Caryophyllensäure und Dimethyl-bernsteinsäure ergaben, nahmen wir doch diese Abbaureaktionen wieder auf, und zwar unter äusserst gelinden Bedingungen durch $\frac{1}{4}$ -ständiges Einwirken der Bromlauge bei 0°.

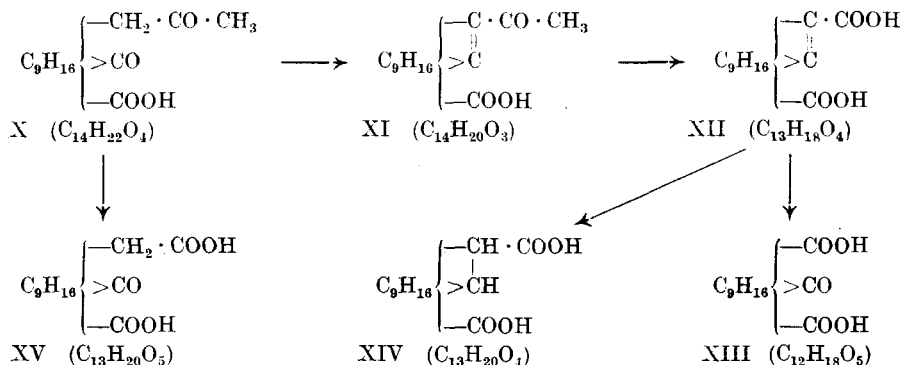
Die Monoketosäure ergab so ziemlich glatt die erwartete um ein Kohlenstoffatom ärmere Dicarbonsäure $C_{10}H_{16}O_4$, die bisher noch nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte, aber durch Analyse, Methoxylzahl und Mol.-Refr. ihres Dimethylesters genügend charakterisiert wurde. Dadurch ist bewiesen, dass diese Säure wirklich eine $CH_3 \cdot CO$ -Gruppe aufweist.

Da wir die sauren Spaltprodukte des Caryophyllen-ozonids²⁾ nicht wie *Semmler* und *Mayer* durch direkte Destillation voneinander trennten, sondern gewöhnlich zunächst in die Methylester überführten, diese destillierten und die einzelnen Fraktionen wieder verseiften, so war insbesondere bei der Diketosäure zu beachten, ob die Einwirkung von Alkali keine innere Kondensation unter Wasserabspaltung zwischen einer Keto- und einer Methylengruppe bewirkt. Dies ist nun in der Tat der Fall. Bei stundenlangem Kochen des Diketoesters mit 10-proz. alkoholischer Lauge tritt fast vollständige

¹⁾ Vgl. Anm. 3, Seite 414.

²⁾ Wir arbeiteten in Eisessiglösung nach *Semmler* und *Mayer*, da uns die Resultate von *Deussen* vorläufig keinen Vorteil des von ihm bevorzugten Chloroforms erkennen lassen. Erst genauere Untersuchungen könnten darüber Aufklärung bringen.

dige Umwandlung in das Wasserabspaltungsprodukt $C_{14}H_{20}O_3$ ein. Dieses wurde nicht in reinem Zustande isoliert, sondern direkt weiter mit Bromlauge oxydiert, da es sich zeigte, dass sein erstes Abbauprodukt $C_{13}H_{18}O_4$ verhältnismässig leicht in krystallisierter Form erhalten werden konnte. Um diese Umsetzungen durch Formeln zu verdeutlichen, wollen wir vorläufig die Bruttoformeln nur soweit auflösen, als es zur Erklärung der bisher durchgeführten Operationen unbedingt nötig ist. Die Diketosäure wäre dann durch die Formel X, ihr inneres Kondensationsprodukt $C_{14}H_{20}O_3$ durch XI und die sich daraus durch Aboxydieren der Methylgruppe ergebende ungesättigte Dicarbonsäure $C_{13}H_{18}O_4$ durch XII wiedergegeben.



Gearbeitet wurde folgendermassen: Durch Veresterung der Einwirkungsprodukte von Bromlauge auf das beim Kochen der Diketosäure mit Alkali gewonnene rohe Kondensationsprodukt und fraktionierte Destillation der Ester erhält man eine bei 127—129° (0,3 mm) einheitlich siedende Hauptfraktion, die den Dimethylester der Dicarbonsäure XII in fast reiner Form darstellt. Bei deren Verseifung entsteht die gut krystallisierende Dicarbonsäure $C_{13}H_{18}O_4$ selbst, von der zur Sicherstellung des Resultats Präparate dreier verschiedener Darstellungen analysiert wurden. Der Smp. von 148—149°, die CH-Werte und die Titration stimmten vollständig überein. Ebenso war auch der aus der krystallisierten Säure gewonnene Dimethylester sofort analysenrein und ergab die erwartete Verseifungszahl.

Die Doppelbindung in der Säure XII konnte durch katalytische Hydrierung zur Dihydrosäure XIV nachgewiesen werden, die auch bei 149° schmilzt, mit der ungesättigten Säure gemischt jedoch eine starke Depression des Schmelzpunktes erleidet.

Weiter wurde die Säure XII mit Ozon abgebaut. Dabei erhielt man nach Veresterung der ausschliesslich sauren Spaltprodukte des Ozonids den Dimethylester einer Dicarbonsäure $C_{12}H_{18}O_5$, wovon die CH-Werte, die Mol.-Refr. und die Verseifungszahl gut stimmten.

Bei der Verseifung dieses Esters wurde die zugehörige Säure in krystallisierter Form gewonnen, die bei etwa 70° schmolz, sich jedoch aus Lösungsmitteln nur in öligor Form ausschied. Auch die Analysenwerte dieser Säure stimmten gut auf die Formel $C_{12}H_{18}O_5$. Man wäre geneigt die Formel dieser Säure durch das Schema XIII einer Ketodicarbonsäure auszudrücken, wir möchten uns jedoch die endgültige Entscheidung bis zu einer Wiederholung mit grösserer Materialmenge vorbehalten.

Wir haben dann auch die ursprüngliche Diketosäure $C_{14}H_{22}O_4$, die also nicht mit Alkali behandelt war, sondern nur durch Destillation der sauren Ozonidspaltprodukte des Caryophyllens im Hochvakuum gereinigt wurde, der gelinden Oxydation mit Bromlauge unterzogen. Es entsteht dabei schon durch nur $\frac{1}{4}$ -stündiges Behandeln bei 0° ein Gemisch von Abbauprodukten. Nach der Veresterung konnte eine Fraktion, deren Analysenwerte und Verseifungszahl annähernd auf den Dimethylester $C_{15}H_{24}O_5$ der als erstes Abbauprodukt zu erwartenden Ketodicarbonsäure $C_{13}H_{20}O_5$ (hypothetische Formel XV) stimmen, erhalten werden. Auch hier muss noch die weitere Untersuchung abgewartet werden, bevor man ein endgültiges Urteil abgeben kann.

Wir haben somit gezeigt, dass ein systematischer Abbau des Caryophyllens zu krystallisierten Abbauprodukten möglich ist. Die Reaktionen werden weiter untersucht und sollen auch auf, durch chemische Reaktionen vorbehandelte, bzw. aus krystallisierten Derivaten regenerierte, künstliche Caryophyllene übertragen werden. Wir verzichten vorläufig darauf, Strukturformeln vorzuschlagen, da wir vorerst noch mehr experimentelles Material sammeln wollen. Betont sei nur, dass die bis jetzt in der Literatur aufgestellten Formeln unsere Resultate nicht zu deuten vermögen.

Experimenteller Teil.

Gewinnung der Ketosäure $C_{11}H_{18}O_3$ und der Diketosäure $C_{14}H_{22}O_4$ bei der Ozonisation des Caryophyllens.

Gearbeitet wurde nach den zweckmässig modifizierten Vorschriften von Semmler und Mayer. Die Daten des als Ausgangsmaterial benützten Caryophyllens werden in der folgenden¹⁾ Abhandlung mitgeteilt.

Der Kohlenwasserstoff wurde in Portionen von 20 g, gelöst in 80 cm³ Eisessig, der Einwirkung von, mittels 4 Berthelot-Siemens-Röhren hergestelltem, Ozon unterzogen, bis sich eine Probe gegen Brom als gesättigt erwies, wozu etwa 30 Stunden nötig waren. Beim Erwärmen der mit weiteren 160 cm³ Eisessig verdünnten

¹⁾ Helv. 14, 423 (1931).

Lösung auf etwa 70° trat heftige Zersetzung des Ozonids ein, so dass das Erwärmen für einige Zeit unterbrochen werden musste. Es wurde im ganzen 4 Stunden am kochenden Wasserbade erwärmt. Der Eisessig wurde dann im Vakuum möglichst weitgehend abgesaugt und der Rückstand durch Behandeln mit Äther und Sodalösung in saure und neutrale Bestandteile getrennt. Die sauren Anteile isolierte man durch Extraktion der angesäuerten Sodalösung mit Äther und führte sie über das Silbersalz in die Methylester über. Aus 40 g des rohen Säuregemisches wurden bei der Destillation der Ester folgende Fraktionen erhalten:

1) 90—120° (12 mm), 2 g, 2) 100—120° (0,4 mm), 7 g, 3) 151—154° (0,4 mm), 24 g

Durch mehrmalige sorgfältige Fraktionierung der beiden ersten Fraktionen konnten folgende scharf siedende Anteile (1a und 2a) abgetrennt werden:

1a) Sdp. 77—78° (12 mm), $d_4^{20} = 1,038$, $n_D^{20} = 1,423$; nach den Analysenwerten (Gef. C 54,6 und H 8,2) liegt wohl nicht ganz reiner Dimethylester der Dimethyl-bernsteinsäure vor (Ber. für $C_8H_{14}O_4$: C 55,1 und H 8,0%). Der reine Ester zeigt $d_4^{21} = 1,050$, $n_D = 1,423^{1)}$.

2a) 127—130° (12 mm) bzw. 104—105° (0,4 mm), $d_4^{20} = 0,9981$, $n_D^{20} = 1,4520$, $\alpha_D = +44,2^\circ$, M_D Ber. für $C_{12}H_{20}O_3 = 57,1$, Gef. = 57,2. *Semmler* und *Mayer*²⁾ reinigen die Rohsäuren vom Ozonidsplaltprodukt durch fraktionierte Destillation bei 12 mm und finden für den aus der Ketocarbonsäure $C_{11}H_{18}O_3$ übers Silbersalz gewonnenen Methylester $d_4^{20} = 0,9913$, $n_D^{20} = 1,4527$, $\alpha_D = +42^\circ$. Es werden also durch die umgekehrte Reihenfolge der Operationen nur im spez. Gew. nennenswerte Abweichungen bewirkt. Die durch Verseifung gewonnene Monoketosäure zeigte einen Sdp. von 150—152° (0,6 mm), $d_4^{20} = 1,039$, $n_D^{20} = 1,4641$, M_D Ber. für $C_{11}H_{18}O_3 = 52,4$, Gef. = 52,6. Die Übereinstimmung mit den von *Semmler* und *Mayer* angegebenen Daten ist in diesem Falle vollständig.

Das Semicarbazon der Säure schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 186—187° (*S.* und *M.* geben einen Smp. von 183—184° an).

4,369 mg Subst. gaben 9,06 mg CO_2 und 3,225 mg H_2O

$C_{12}H_{21}O_3N_3$ Ber. C 56,43 H 8,29%

Gef. „ 56,55 „ 8,26%

Ein mittlerer Anteil der Fraktion 3 vom Sdp. 153° (0,4 mm) zeigte $d_4^{18} = 1,0478$, $n_D^{18} = 1,4655$, M_D Ber. für $C_{15}H_{24}O_4 = 70,94$, Gef. = 70,78, $\alpha_D = 50,5^\circ$. Die von *Semmler* und *Mayer*³⁾ angegebenen Daten für den wie oben aus der destillierten Rohsäure gewonnenen Methylester der Diketomonocarbonsäure $C_{14}H_{22}O_4$ (X) stimmen damit

¹⁾ *Semmler* und *Mayer*, B. **44**, 3666 (1912).

²⁾ l. c. 3662.

³⁾ l. c. 3668.

gut überein bis auf die Drehung, die die beiden Autoren zu $+38^{\circ}$ finden. Der Ester gibt mit Ferrichlorid in methyllalkoholischer Lösung keine Färbung.

Behandlung des Diketo-esters $C_{15}H_{24}O_4$ (von X) mit Alkali.

Der angewandte Diketoester hatte folgende Daten:

Sdp. $151-152^{\circ}$ (0,5 mm), $d_4^{19} = 1,0453$, $n_D^{19} = 1,4659$

a) Beim Verseifen in der Kälte mit 5-proz. alkoholischer Natronlauge und Wiederverestern erhielt man einen Ester mit fast unveränderten Konstanten.

b) Es wurden daher 10 g Ester 3 Stunden mit 10-proz. alkoholischer Natronlauge gekocht. Da die Substanz nach dem Wiederverestern übers Silbersalz sich als ein Gemisch von unverändertem Diketo-ester mit seinem Wasserabspaltungsprodukt erwies, wurde nochmals 6 Stunden mit der gleichen Lauge gekocht. Von dem jetzt übers Silbersalz hergestellten Methylester wurde die nach zweimaligem Fraktionieren bei $140-143^{\circ}$ (0,5 mm) siedende Hauptfraktion untersucht. Es liegt unreiner Methylester der Säure XI vor.

$d_4^{20} = 1,0453$, $n_D^{17} = 1,4922$

4,003 mg Subst. gaben 10,44 mg CO_2 und 3,22 mg H_2O

$C_{15}H_{22}O_3$ Ber. C 71,93 H 8,86%

$C_{15}H_{24}O_4$ „ „ 67,12 „ 9,02%

Gef. „ 71,13 „ 9,00%

c) 4 g des Ketoesters wurden mit einer Lösung von 0,5 g Natrium in 8 cm³ absolutem Methyllalkohol 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, dann 3 Stunden am Wasserbade gekocht. Nach dem Absaugen des Methyllalkohols im Vakuum wurde der Rückstand mit Wasser versetzt, wobei klare Lösung eintrat. Es war also der gesamte Ester verseift. Der aus der isolierten Säure über das Silbersalz hergestellte Methylester zeigte folgende Daten:

Sdp. $143-146^{\circ}$ (0,5 mm), $d_4^{18} = 1,058$, $n_D^{18} = 1,497$

3,732 mg Subst. gaben 9,68 mg CO_2 und 3,01 mg H_2O

Gef. C 70,74 H 9,02%

Gelinde Oxydation der ungesättigten Ketosäure $C_{14}H_{20}O_3$ (XI) mit Bromlauge.

Der Diketoester X, Sdp. $151-154^{\circ}$, 0,4 mm, wurde durch $2\frac{1}{2}$ -ständiges Kochen mit 10-proz. alkoholischer Natronlauge verseift. Die erhaltene Säure gelangte ohne vorherige Destillation zur Oxydation.

12 g dieser Säure wurden in 10-proz. Natronlauge gelöst und im Laufe von 15 Minuten in kleinen Portionen zu einer bei 0° ge-

haltenen Auflösung von 20 cm³ Brom und 45 g Natriumhydroxyd in 750 cm³ Wasser zugegeben. Die Lösung beginnt sich sofort zu trüben. Nach $\frac{1}{4}$ -stündigem Stehen bei 0° wurde mit Äther ausgeschüttelt, dann die alkalische Lösung mit Bisulfit und Schwefelsäure versetzt und nach dem Sättigen mit Ammoniumsulfat wiederholt mit Äther ausgezogen. Die erhaltenen 10,5 g rohe Säure wurden über das Silbersalz in den Methylester verwandelt. Bei wiederholter Fraktionierung desselben werden schliesslich 4,6 g einer bei 127—129° (0,3 mm) siedenden Fraktion erhalten. Der Rest siedet höher, bis etwa 165°, bzw. bleibt als Rückstand bei der ersten Destillation zurück. Die Daten der Hauptfraktion waren:

$d_4^{18} = 1,0778$, $n_D^{18} = 1,4877$, M_D Ber. für C₁₅H₂₂O₄ $\bar{M} = 69,9$, Gef. = 71,07

4,159 mg Subst. gaben 10,19 mg CO₂ und 3,15 mg H₂O
0,1045 g Subst. verbr. bei $1\frac{1}{2}$ -stündigem Kochen mit 20 cm³ 0,1-n. alkoholischer Natronlauge 8,50 cm³ derselben

C ₁₅ H ₂₂ O ₄	Ber. C 67,62	H 8,33%	Äquiv.-Gew. 133
	Gef. „ 66,82	„ 8,47%	„ 123

Aus dem nicht ganz einheitlichen Ester konnte die reine krystallisierte Säure XII gewonnen werden. Dazu wurde die Substanz 2 Stunden mit 10-proz. alkoholischer Natronlauge gekocht, wonach man den Alkohol mit Wasserdampf vollständig abdestillierte. Die gewonnene Säure krystallisiert ziemlich leicht. Nach zweimaligem Umlösen aus wässrigem Methylalkohol liegt der Smp. bei 148—149°. Es wurden Präparate von drei verschiedenen Darstellungen der Säure analysiert (a—c).

a) 4,185 mg Subst. gaben 10,05 mg CO₂ und 2,855 mg H₂O

4,709 mg Subst. verbr. 3,739 cm³ 0,01-n. Natronlauge

b) 4,581 mg Subst. gaben 10,97 mg CO₂ und 3,03 mg H₂O

3,962 mg Subst. verbr. 3,100 cm³ 0,01-n. Natronlauge

c) 3,883 mg Subst. gaben 9,34 mg CO₂ und 2,61 mg H₂O

3,945 mg Subst. verbr. 3,110 cm³ 0,01-n. Natronlauge

C ₁₃ H ₁₈ O ₄	Ber. C 65,51	H 7,62%
	Gef. „ a) 65,49; b) 65,31; c) 65,60	„ 7,62; 7,40; 7,52%

Ber. Äquiv.-Gew. 119

Gef. „ „ a) 126,0; b) 127,6; c) 127,0

Der aus reiner Säure XII über das Silbersalz hergestellte Dimethylester weicht in seinen Daten von dem rohen Ester nicht nennenswert ab, die Analyse stimmte aber gut auf die Theorie. Der Sdp. lag bei 128—129° (0,3 mm) bzw. 139—140° (0,6 mm).

$d_4^{17} = 1,0775$, $n_D^{17} = 1,4894$, M_D Ber. für C₁₅H₂₂O₄ $\bar{M} = 69,9$, Gef. = 71,3, $EM_D = 1,4$

3,759 mg Subst. gaben 9,345 mg CO₂ und 2,79 mg H₂O

17,28 mg Subst. wurden 6 Stunden mit 2,500 cm³ 0,2-n. alkoholischer Natronlauge gekocht, wobei 0,601 cm³ verbraucht wurden.

C ₁₅ H ₂₂ O ₄	Ber. C 67,62	H 8,33%	Äquiv.-Gew. 133
	Gef. „ 67,80	„ 8,31%	„ 143

Gelinde Oxydation der Diketosäure $C_{14}H_{22}O_4$ (X) mit Bromlauge.

In einer anderen Versuchsreihe wurde die Diketosäure $C_{14}H_{22}O_4$ nicht über den Ester gereinigt, sondern nach *Semmler* und *Mayer* durch fraktionierte Destillation der sauren Ozonidsplaltprodukte des Caryophyllens gewonnen. Zum Unterschied von den genannten Autoren führten wir die Destillation der Splaltprodukte im Hochvakuum durch. Als Hauptfraktion erhielt man dabei einen von $180-185^{\circ}$ (0,6 mm) siedenden Anteil, der aus der Diketosäure bestand und in der beschriebenen Weise mit Bromlauge oxydiert wurde. Bei entsprechender Arbeitsweise (Verestern des Oxydationsprodukts übers Silbersalz) erhielt man auch hier die bei $148-149^{\circ}$ schmelzende Säure $C_{13}H_{18}O_4$ (durch Verseifung der von $130-140^{\circ}$, 0,4 mm, siedenden Esterfraktion). Aus den beträchtlichen Anteilen der Ester, die höher sotten als dieser Dimethylester der Säure $C_{13}H_{18}O_4$, konnte bisher keine einheitliche Substanz isoliert werden. Untersucht wurde die bei $155-160^{\circ}$ (0,5 mm) siedende Hauptfraktion, die folgende Daten aufwies und vielleicht aus dem Dimethylester von XV besteht:

$$n_D^{20} = 1,4873, \quad d_4^{20} = 1,1390$$

3,427 mg Subst. gaben 8,01 mg CO_2 und 2,45 mg H_2O

14,002 mg Subst. verbr. bei 8-stündigem Kochen mit 2,5 cm³ 0,2 n. Lauge, 0,453 cm³ davon

$C_{15}H_{24}O_5$	Ber. C 63,34	H 8,45%	Äquiv.-Gew. 142,1
	Gef. „ 63,74	„ 8,00%	„ 154,5

Dieses Produkt wurde verseift und nochmals mit Bromlauge behandelt, wobei sich allerdings keine Abscheidung von Bromverbindungen bemerkbar machte. Nach dem Verestern erhielt man ein Produkt von gleichem Siedepunkt und gleichen Daten.

Katalytische Hydrierung der Dicarbonsäure $C_{13}H_{18}O_4$.

Die Dicarbonsäure zeigte keine Gelbfärbung mit Tetranitromethan und nahm auch kein Brom auf. Der Dimethylester zeigte dagegen eine schwache Gelbfärbung mit Tetranitromethan und entfärbte langsam Brom.

0,201 g der Säure wurden in einem Mikrohydrierapparat in 10 cm³ Eisessig mit 0,1 g Platinoxyd hydriert, wobei nach Abzug von 4,6 cm³, die die gleiche Menge des Katalysators in einem analogen Blindversuch verbrauchte, in der Kälte 19,6 cm³ Wasserstoff aufgenommen wurden. Für 1 Mol sind 18,8 cm³ berechnet. Beim Erwärmen trat keine weitere Einwirkung ein. Nach dem Verdampfen des Eisessigs im Vakuum wurde die hydrierte Säure aus wässrigem Methylalkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt der Dihydrosäure

lag bei 149° und der Mischschmelzpunkt mit der ungesättigten Ausgangssäure bei etwa $125\text{--}130^{\circ}$.

3,588 mg Subst. gaben 8,52 mg CO_2 und 2,69 mg H_2O

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (XIV) Ber. C 64,96 H 8,39%
Gef. „ 64,76 „ 8,39%

Ozonisation der Säure $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (XII).

1,7 g der Dicarbonsäure wurden in 15 cm^3 Eisessig gelöst und mit Ozon gesättigt. Man fügte der Ozonidlösung $0,5\text{ cm}^3$ einer 25-proz. Lösung von Chromtrioxyd in 50-proz. Essigsäure zu, wobei jedoch keine Oxydation eintrat. Die Chromsäure wurde daher mit einigen Tropfen Methylalkohol reduziert. Die Lösung wurde dann am Wasserbad kurze Zeit erwärmt, hierauf durch Evakuieren bei möglichst tiefer Temperatur eingedampft und mit Wasser versetzt. Nach dem Sättigen mit Ammoniumsulfat wurde mit Äther ausgezogen. Die erhaltenen 1,6 g Säure (neutrale Produkte waren nicht entstanden) wurden über das Silbersalz mit Methyljodid in den Ester verwandelt, der bei $135\text{--}136^{\circ}$ ($0,3\text{ mm}$) sott und auf den Dimethylester der Säure XIII stimmte.

$d_4^{18} = 1,0856$, $n_D^{18} = 1,4625$, M_D Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_5 = 68,0$, Gef. = 68,4

3,250 mg Subst. gaben 7,40 mg CO_2 und 2,41 mg H_2O

16,425 mg Subst. wurden 6 Stunden mit $2,500\text{ cm}^3$ 0,2-n. alkoholischer Natronlauge gekocht, wobei $0,596\text{ cm}^3$ verbraucht wurden.

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_5$ Ber. C 62,19 H 8,18% Äquiv.-Gew. 135
Gef. „ 62,10 „ 8,30% „ 138

Verseifung. Der erhaltene Ester wurde durch Kochen mit alkoholischer Natronlauge verseift. Die isolierte Säure erstarrte vollständig und besass nach dem Abpressen auf Ton den Smp. 65° . Alle Versuche das Produkt umzukrystallisieren misslangen, da sich die Säure stets als Öl abschied, das nur langsam wieder fest wurde. Zur Analyse wurde das Präparat aus einer Essigesterlösung mit Petroläther niedergeschlagen. Es schmolz bei etwa 70° und wurde im Hochvakuum 8 Stunden bei 80° über Phosphorpentoxyd getrocknet.

3,670 mg Subst. gaben 7,97 mg CO_2 und 2,59 mg H_2O

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_5$ (XIII) Ber. C 59,47 H 7,49%
Gef. „ 59,22 „ 7,89%

43,5 mg der Substanz erhitzen wir im Stickstoffstrom 3 Stunden auf 200° , wobei kein CO_2 , wohl aber 2,97 mg H_2O abgespalten wurden. Für 1 Mol sind $3,23\text{ mg H}_2\text{O}$ berechnet.

0,2 g der Säure wurden in wenig 10-proz. Natronlauge gelöst und mit einer Lösung von 1 g Brom in 10 cm^3 einer 7-proz. Natronlauge unter Eiskühlung versetzt. Es wird dabei eine Trübung beobachtet. Krystallisierte Reaktionsprodukte wurden bisher noch nicht erhalten.

Gelinde Oxydation der Ketosäure $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3$ mit Bromlauge.

5 g der Ketosäure wurden in der oben für die gelinde Oxydation der ungesättigten Ketosäure $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_3$ gegebenen Vorschrift oxydiert.

Das erhaltene saure Oxydationsprodukt wurde übers Silbersalz mit Methyljodid verestert. Der Siedepunkt des erhaltenen Dimethylesters lag bei 140—142° (12 mm).

$d_4^{21} = 1,048$, $n_D^{21} = 1,4516$, M_D Ber. für $C_{12}H_{20}O_4 = 58,7$, Gef. = 58,7

4,088 mg Subst. gaben 9,45 mg CO_2 und 3,21 mg H_2O

3,049 mg Subst. gaben 6,26 mg AgJ (nach Zeisel)

$C_{12}H_{20}O_4$ Ber. C 63,14 H 8,84 CH_3O 27,15%

Gef. „ 63,05 „ 8,79 „ 27,13%

Die aus dem Ester durch Verseifung mit alkoholischer Natronlauge hergestellte Säure sott bei etwa 175° (0,4 mm) und zeigte keine Neigung zur Krystallisation.

Die Mikroanalysen wurden von Dr. M. Furter ausgeführt.

Utrecht, Organisch-Chemisches Laboratorium der Universität und
Zürich, Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie der
Eidg. Techn. Hochschule.

Höhere Terpenverbindungen XLVII¹⁾.

Zur Kenntnis der Caryophyllensäure

von L. Ruzicka, J. C. Bardhan und Alida H. Wind.

(9. II. 31.)

Caryophyllensäure ist die von Semmler und Mayer²⁾ durch weitere Oxydation verschiedener Spaltprodukte des Caryophyllenozonids erhaltene Dicarbonsäure $C_9H_{14}O_4$. Zu diesen weiteren Oxydationen dienten Kaliumpermanganat, Bromlauge oder Salpetersäure. Die so erhaltenen Dicarbonsäuren konnten allerdings nicht in zuverlässiger Weise miteinander verglichen werden, da es nicht gelungen war, aus der flüssigen Säure ein krystallisiertes Derivat herzustellen. Zur Charakterisierung diente neben der Analyse der Säure und ihres Dimethylesters die Bestimmung von deren physikalischen Daten, wie d , n_D , M_D , die bei wiederholter Herstellung der Präparate mittels der erwähnten verschiedenen Oxydationsmethoden und ausgehend von den verschiedenartigen Spaltprodukten des Ozonids³⁾ innerhalb der üblichen Fehlergrenzen übereinstimmten. Als Siedepunkte wurden für die Säure sowie den Dimethylester angegeben⁴⁾:

¹⁾ XLVI siehe Helv. 14, 410 (1931).

²⁾ B. 44, 3657 (1911).

³⁾ Vgl. über die Einzelheiten die in Anm. 1 zitierte Abhandlung.

⁴⁾ Die vor den Siedepunkten stehenden Zahlen sind Seitenangaben der Abhandlung von Semmler und Mayer, B. 44, 3657 ff.

Das erhaltene saure Oxydationsprodukt wurde übers Silbersalz mit Methyljodid verestert. Der Siedepunkt des erhaltenen Dimethylesters lag bei 140—142° (12 mm).

$d_4^{21} = 1,048$, $n_D^{21} = 1,4516$, M_D Ber. für $C_{12}H_{20}O_4 = 58,7$, Gef. = 58,7

4,088 mg Subst. gaben 9,45 mg CO_2 und 3,21 mg H_2O

3,049 mg Subst. gaben 6,26 mg AgJ (nach Zeisel)

$C_{12}H_{20}O_4$ Ber. C 63,14 H 8,84 CH_3O 27,15%

Gef. „ 63,05 „ 8,79 „ 27,13%

Die aus dem Ester durch Verseifung mit alkoholischer Natronlauge hergestellte Säure sott bei etwa 175° (0,4 mm) und zeigte keine Neigung zur Krystallisation.

Die Mikroanalysen wurden von Dr. M. Furter ausgeführt.

Utrecht, Organisch-Chemisches Laboratorium der Universität und
Zürich, Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie der
Eidg. Techn. Hochschule.

Höhere Terpenverbindungen XLVII¹⁾.

Zur Kenntnis der Caryophyllensäure

von L. Ruzicka, J. C. Bardhan und Alida H. Wind.

(9. II. 31.)

Caryophyllensäure ist die von Semmler und Mayer²⁾ durch weitere Oxydation verschiedener Spaltprodukte des Caryophyllenozonids erhaltene Dicarbonsäure $C_9H_{14}O_4$. Zu diesen weiteren Oxydationen dienten Kaliumpermanganat, Bromlauge oder Salpetersäure. Die so erhaltenen Dicarbonsäuren konnten allerdings nicht in zuverlässiger Weise miteinander verglichen werden, da es nicht gelungen war, aus der flüssigen Säure ein krystallisiertes Derivat herzustellen. Zur Charakterisierung diente neben der Analyse der Säure und ihres Dimethylesters die Bestimmung von deren physikalischen Daten, wie d , n_D , M_D , die bei wiederholter Herstellung der Präparate mittels der erwähnten verschiedenen Oxydationsmethoden und ausgehend von den verschiedenartigen Spaltprodukten des Ozonids³⁾ innerhalb der üblichen Fehlergrenzen übereinstimmten. Als Siedepunkte wurden für die Säure sowie den Dimethylester angegeben⁴⁾:

¹⁾ XLVI siehe Helv. 14, 410 (1931).

²⁾ B. 44, 3657 (1911).

³⁾ Vgl. über die Einzelheiten die in Anm. 1 zitierte Abhandlung.

⁴⁾ Die vor den Siedepunkten stehenden Zahlen sind Seitenangaben der Abhandlung von Semmler und Mayer, B. 44, 3657 ff.

Caryophyllensäure	Dimethylester
S. 3664: 222—225° (13 mm)	S. 3665: 127—131° (11 mm)
S. 3669: 216—226° (9 mm)	S. 3666: 131—135° (17 mm)
S. 3676: 216—230° (16 mm)	S. 3667: 124—128° (15 mm)

Sieht man von den zwei Angaben für die Säure mit einem Siedeintervall von 10 und mehr Graden ab, so liegen die anderen vier angegebenen Siedepunkte innerhalb höchstens 4°. Der erste und dritte angegebene Siedepunkt für den Ester stimmt jedoch bei Berücksichtigung des Druckes nur schlecht überein. Wir hielten es daher für wünschenswert, die Frage der Einheitlichkeit der Caryophyllensäure einer genaueren Prüfung zu unterziehen.

Zu diesem Zwecke haben wir die Caryophyllensäure unter geringen, zweckmässigen Modifikationen der Angaben von *Semmler* und *Mayer* in grösserer Menge hergestellt und den Dimethylester einer sorgfältigen fraktionierten Destillation unterzogen. Vier verschiedene Fraktionen dieses Esters, deren Siedepunkte zwischen 110 und 125° (12 mm) lagen, gaben gut auf $C_{11}H_{18}O_4$ stimmende Analysenwerte. Die anderen oben angeführten physikalischen Daten stimmten untereinander sowie mit den Angaben von *Semmler* und *Mayer* befriedigend überein. Die Caryophyllensäure muss also danach unzweifelhaft ein Gemisch isomerer oder ähnlich zusammengesetzter Körper darstellen.

Zur weiteren Aufklärung haben wir dann aus den einzelnen Esterfraktionen durch Verseifung die Säure hergestellt und daraus nach den Angaben von *Semmler* und *Mayer* durch Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid das Anhydrid gewonnen. Sowohl Säure wie Anhydrid besitzen keine scharfen Siedepunkte. Auch die Analysen des Anhydrids stimmten nicht befriedigend. Wir haben dann aus den einzelnen Anhydridpräparaten durch Erwärmen mit Wasser die Säure regeneriert, die nach einiger Zeit in allen Fällen teilweise krystallisierte. Die zwischen 110—120° (12 mm) siedenden Esterfraktionen erlaubten so die Isolierung einer bei 145—150° auch nach wiederholtem Umkrystallisieren nicht scharf schmelzenden Säure, während die über 124° (12 mm) siedende Esterfraktion eine Säure vom Smp. 66—75° gibt. Die Analysenwerte beider Präparate lagen zwischen denen der Caryophyllensäure und ihres niederen Homologen $C_8H_{12}O_4$, wobei die von 66—75° schmelzende näher an $C_9H_{14}O_4$ kommt. Es müssen nochmals Versuche mit grösseren Materialmengen zur Trennung dieser Gemische unternommen werden. Vorläufig hatten wir darauf verzichtet, da uns ein anderer Weg erlaubte, wenigstens dem Schmelzpunkt nach zu urteilen, zu einheitlichen, gut krystallisierten Derivaten der Caryophyllensäure zu gelangen.

Bei der Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid bzw. Methylmagnesiumjodid auf die bei etwa 120—121° (12 mm) siedende

Mittelfraktion des Caryophyllensäure-dimethylesters erhielt man in guter Ausbeute die sich durch Kondensation mit 4 Mol der *Grignard*'schen Verbindungen ableitenden Glykole:



Das Tetramethyl-glykol schmilzt scharf bei 99—100° und die Tetraphenylverbindung bei 198—199°. Beide wurden der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig unterzogen, wobei man verschiedenartige Abbauprodukte erhielt. Das Tetraphenyl-glykol gab 1,7 (bzw. in einem zweiten Versuch 1,8) Mol Benzophenon und daneben 0,5 bis 0,6 Mol asym. Dimethyl-bernsteinsäure. Aus dem Tetramethyl-glykol erhielt man als einziges fassbares Produkt $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -Tetramethyl-glutarsäure. Da letztere Substanz nicht durch einen Mischschmelzpunkt mit einem synthetischen Präparat verglichen werden konnte, sondern nur durch die Schmelzpunkte der Säure und zweier Derivate identifiziert wurde, so seien hier diese Daten mit Einschluss der Literaturangaben zusammengestellt:

	<i>Michailenko</i> und <i>Jaworski</i> ¹⁾	<i>Aschan</i> ²⁾	Unsere Beob.
$\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -Tetramethyl- glutarsäure	185—6°(189°)	192—193°	192—193°
Anhydrid	86—87°	88°	89°
p-Toluidosäure	157—8°	160—161°	159—160°

Es dürfte also wohl kein Zweifel über die Identität unseres Abbauproduktes bestehen.

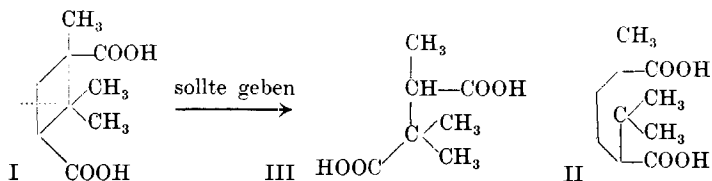
Semmler und *Mayer* hatten ihre flüssige Caryophyllensäure keinen Abbaureaktionen unterzogen, sondern betonten nur deren grosse Beständigkeit gegen heisse ziemlich starke Salpetersäure. *Deussen* und *Hacker*³⁾ heben die beträchtliche Resistenz bei der Behandlung mit schwefelsaurer Permanganatlösung bei 50° hervor. Bei der Alkalischmelze glauben sie Essigsäure und Isövaleriansäure erhalten zu haben, wobei als einzige Stütze leider nur die Analysenwerte der Silbersalze angegeben werden. Es ist ferner anzunehmen, dass die bei der Oxydation des Caryophyllens sowie seiner Ozonidspaltprodukte schon wiederholt beobachtete asym. Dimethyl-bernsteinsäure⁴⁾ aus der Caryophyllensäure bzw. aus dem gleichen Molekelteil wie diese gebildet wurde.

¹⁾ *Ж.* **32**, 329 (1900). ²⁾ *A.* **387**, 81 (1912).

³⁾ *J. pr.* [2] **122**, 261 (1929).

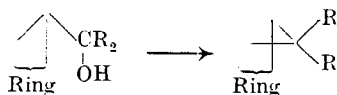
⁴⁾ *Levy* und *Engländer*, *A.* **242**, 189 (1887) (bei *Semmler*, *Ätherische Öle*, II. 566 und 573 ist irrtümlicherweise angegeben, dass diese Autoren sym. Dimethyl-bernsteinsäure auffanden); *Haarmann*, *B.* **42**, 1062 (1909); *Deussen* und *Klemm*, *A.* **369**, 52 (1909); *Semmler* und *Mayer*, l. c.; *Deussen* und *Hacker*, l. c.

Bevor wir auf die Diskussion unserer Abbauresultate eingehen, sei auf eine Eigenschaft des Dimethylesters der Caryophyllensäure hingewiesen, die deutlich zeigt, dass die für diese Säure von *Semmler* und *Mayer* vorgeschlagene Formel (I) sehr unwahrscheinlich ist. Der Dimethylester lässt sich nämlich schon bei etwa $\frac{1}{4}$ -stündigem Kochen mit 0,1-n. alkohol. Lauge vollständig verseifen, während der der Formel I ganz analog gebaute Dimethylester der Camphersäure (II) auch bei 5-stündigem Kochen unter den gleichen Bedingungen nur zur Hälfte verseift wird¹⁾. Es ist danach wohl ziemlich ausgeschlossen, dass eine der Carboxylgruppen der Caryophyllensäure tertiär gebunden sein könnte. Auch die von *Deussen* und *Hacker* bei der Behandlung von Caryophyllensäure-chlorid mit 2 Mol Brom beobachtete Bildung einer Dibromverbindung spricht gegen die tertiäre Bindung einer Carboxylgruppe²⁾.



Die *Semmler*'sche Formel erklärt auch nicht die gleichzeitige Bildung von fast 2 Mol Benzophenon und 0,5 Mol Dimethyl-bernsteinsäure bei der Oxydation des Tetraphenyl-glykols. Uns will es übrigens scheinen, dass die Entstehung von asym. Dimethyl-bernsteinsäure überhaupt aus einer Verbindung der Formel I unwahrscheinlich ist; es müsste daraus eher die Bildung von Trimethyl-bernsteinsäure zu erwarten sein (vgl. I \rightarrow III).

Die Entstehung der Tetramethyl-glutarsäure aus dem Tetramethylglykoll zeigt ferner, dass der Oxydationsverlauf bei den beiden Glykolen ein verschiedener ist. Diese Säure kann nur entstehen nach vorhergehender Umlagerung des Kohlenstoffgerüsts des Tetramethyl-glykols, gleichgültig welche Formel sich für die Caryophyllensäure schliesslich als richtig herausstellen wird. Bei dieser Umlagerung muss das Kohlenstoffatom der einen Carbinolgruppe (also ein ursprüngliches Carboxyl-kohlenstoffatom) zum Ringglied werden, wohl nach folgendem Schema:



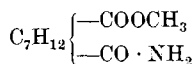
¹⁾ *Ruzicka* und *Stoll*, *Helv.* **6**, 848 (1923).

²⁾ Die beiden Autoren nehmen aber trotzdem die *Semmler*'sche Formel der Caryophyllensäure an.

Es ist uns nicht möglich, alle derzeit bekannten Teilresultate des Abbaus des Caryophyllens¹⁾ durch eine befriedigende hypothetische Formel zu erklären. Es wird vorerst nötig sein, die begonnenen Abbautudien weiter fortzusetzen.

Der Abbau des Tetramethyl-glykols wird dazu infolge der in Gegenwart saurer Reagentien sicher eintretenden Umlagerungen nicht geeignet sein. Da die Bildung von 2 Mol Benzophenon aus dem Tetraphenyl-glykol das Ausbleiben einer Ringumlagerung bei diesem Körper vermuten lässt, versuchten wir, dieses Glykol für den weiteren systematischen Abbau nutzbar zu machen. Bei der Einwirkung eines Gemisches von Ameisensäure und Eisessig spaltet das Tetraphenyl-glykol 2 Mol Wasser ab, während beim Erwärmen mit Eisessig allein²⁾ nur ein Mol abgespalten wird unter Bildung eines ungesättigten Alkohols bzw. bei unsymmetrischem Bau der Molekel vielleicht eines Gemisches solcher. Bei der Ozonisation dieses Produktes wurde Benzophenon erhalten, wodurch der Beweis erbracht ist, dass bei der Wasserabspaltung keine Ringumlagerung eingetreten sein kann. Über die genauere Untersuchung der anderen Abbauprodukte soll später berichtet werden.

Es wurde dann noch eine zweite Abbaureihe begonnen. Die durch partielle Verseifung des Caryophyllensäure-dimethylesters erhaltene Estersäure wurde ins Chlorid und letzteres mittels Ammoniak ins Amid übergeführt:



Bei unsymmetrischem Bau der Molekel ist natürlich die Entstehung eines Gemisches zweier Verbindungsreihen möglich. Der Abbau in dieser Richtung soll auch in einem solchen Falle dennoch fortgesetzt werden in der Hoffnung, dass es vielleicht gelingen wird, die Abbauprodukte zu trennen.

Experimenteller Teil.

Herstellung des Caryophyllensäure-dimethylesters.

Das zur Ozonisation benützte Caryophyllen wurde von der Firma *Schimmel & Co.* bezogen. Die bei 119—121° (12 mm) siedende Fraktion wurde durch nochmalige Destillation über Natrium gereinigt. Sie zeigte danach folgende Daten:

$$d_4^{16} = 0,9074, \quad n_D^{16} = 1,5009, \quad M_D \text{ Ber. für } \text{C}_{15}\text{H}_{24} \quad \bar{M} = 66,14, \quad \text{Gef.} = 66,28, \quad z_D = -8,9^\circ$$

Das nach *Semmler* und *Mayer* durch Ozonisation des Caryophyllens in Eisessig gewonnene gesamte saure Spaltprodukt, ent-

¹⁾ Vgl. auch die vorhergehende Abhandlung, *Helv.* **14**, 410 (1931).

²⁾ Bezüglich dieser Methodik vgl. eine spätere Abhandlung von *Haagen-Smit* und dem Einen von uns.

sprechend etwa 60 Gewichtsprozenten des angewandten Kohlenwasserstoffs, wurden in der Hauptsache den Vorschriften der beiden Autoren folgend mit Salpetersäure oxydiert. Beim Verarbeiten grösserer Mengen muss vor allem dafür Sorge getragen werden, dass die Reaktion nicht zu heftig wird. Folgende zwei Arbeitsmodifikationen führten zu annähernd gleichen Resultaten.

a) (*Bardhan*) 100 g der sauren Ozonidsplaltprodukte wurden auf dem Wasserbade mit 150 cm³ Wasser erwärmt und dazu vorsichtig 50 cm³ Salpetersäure ($d = 1,40$) zugefügt. Nachdem die heftig einsetzende Reaktion nachgelassen hatte, wurden weitere 300 cm³ Salpetersäure der gleichen Konzentration zugetropft, wobei zu heftige Reaktion vermieden werden muss. Das Reaktionsgemisch wurde schliesslich noch 4 Stunden am kochenden Wasserbade erwärmt.

b) (*Wind*) 10 g des Säuregemisches wurden mit 100 cm³ 50-proz. Salpetersäure bis zum Eintritt der Reaktion am Wasserbade erwärmt. Das Erwärmen wird dann unterbrochen und wenn nötig zur Mässigung der Reaktion gekühlt. Nach dem Nachlassen derselben wird wieder am Wasserbade erwärmt und man fügt nach und nach in kleinen Portionen noch 90 g des Säuregemisches zu. Wird im Laufe dieses Eintragens eine starke Verlangsamung der Reaktion beobachtet, so setzt man gleichzeitig wieder etwas 50-proz. Salpetersäure zu. Es wurde zum Schlusse einige Stunden erwärmt und dabei so lange Salpetersäure zugefügt, bis man keine Einwirkung mehr beobachten kann.

In beiden Fällen wurde die Salpetersäure durch Erhitzen am Wasserbade in einer Porzellanschale unter wiederholtem Zusatz von Wasser vollständig verdampft. Der Rückstand wurde in Wasser aufgenommen, mit Ammoniumsulfat gesättigt und einmal mit Äther ausgezogen. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde die Substanz mit 200 cm³ Methylalkohol und 40 cm³ konz. Schwefelsäure 6 Stunden gekocht. Das gebildete Estergemisch wurde mit Hilfe einer *Widmer*-Spirale einer sorgfältigen fraktionierten Destillation unterzogen. Bei der Arbeitsweise b erhielt man so folgende Fraktionen:

1) 80—95°, 12 g; 2) 95—108°, 6 g; 3) 108—112°, 12 g; 4) 112—113°, 9 g; 5) 113—118°, 8,5 g; 6) 118—121°, 7 g; 7) 121—122°, 8,5 g; 8) 122—124°, 8,5 g; 9) 124—130°, 6 g.

Einzelne Fraktionen wurden genauer untersucht.

Die Fraktionen 3 und 4 wurden zusammen nochmals destilliert, wobei man die von 110—111° (12 mm) siedende Hauptmenge abtrennte. Sie zeigte folgende Daten:

$d_4^{18} = 1,0520$, $n_D^{18} = 1,4436$, M_D Ber. für $C_{11}H_{18}O_4 = 54,1$, Gef. = 54,0

3,125 mg Subst. gaben 7,02 mg CO₂ und 2,29 mg H₂O

$C_{11}H_{18}O_4$ Ber. C 61,64 H 8,47%
Gef. „ 61,27 „ 8,20%

Die Daten der Fraktion 6 waren:

$$d_4^{20} = 1,050, \quad n_D^{20} = 1,4423, \quad M_D \text{ Gef.} = 53,95, \quad \alpha_D = +52,14^\circ$$

Fraktion 7:

$$d_4^{20} = 1,0468, \quad n_D^{20} = 1,4430, \quad M_D \text{ Gef.} = 54,1, \quad \alpha_D = +51,32^\circ$$

0,1018 g Subst. gaben 0,2295 g CO₂ und 0,0774 g H₂O

0,0962 g Subst. gaben 0,2172 g CO₂ und 0,0728 g H₂O

Gef. C 61,49; 61,58 H 8,51; 8,47%

Fraktion 9 wurde nochmals destilliert und der bei 124—125° (12 mm) siedende Hauptteil untersucht:

$$d_4^{20} = 1,0499, \quad n_D^{20} = 1,4480, \quad M_D \text{ Gef.} = 54,4, \quad \alpha_D = +46,3^\circ$$

4,254 mg Subst. gaben 9,57 mg CO₂ und 3,16 mg H₂O

Gef. C 61,35 H 8,31%

Die Daten und Analysenwerte aller untersuchten Fraktionen weichen also nur unbedeutend voneinander ab.

Quantitative Verseifungsversuche beim Caryophyllensäure-dimethylester.

Es wurde dazu die im vorigen Abschnitt beschriebene Fraktion 7 benützt.

- a) 0,1005 g Subst. wurden 10 Min. mit 20 cm³ 0,1-n. alkoholischer Kalilauge gekocht, wobei 8,86 cm³ Lauge verbraucht wurden. Für den Verbrauch von 2 Mol Alkali berechnen sich 9,40 cm³ 0,1-n. Lauge;
- b) 0,0908 g Subst. 1 Stunde mit 20 cm³ 0,1-n. alkohol. Lauge gekocht verbrauchen dabei 8,80 cm³, Ber. für 2 Mol = 8,48 cm³;
- c) 0,1097 g Subst. 4 Stunden mit 25 cm³ 0,1-n. alkohol. Lauge gekocht verbrauchen dabei 10,55 cm³, Ber. für 2 Mol. = 10,26 cm³;
- d) 0,1269 g Subst. 8 Stunden mit 25 cm³ 0,1-n. alkohol. Lauge gekocht verbrauchen dabei 12,10 cm³, Ber. für 2 Mol = 11,86 cm³.

Anhydridbildung der Caryophyllensäure und Regenerierung derselben aus dem Anhydrid.

Die Versuche wurden ausgehend von einigen der oben genauer untersuchten Fraktionen des Dimethylesters ausgeführt. Zu diesem Zwecke wurde der Ester zunächst durch Kochen mit 10-proz. alkohol. Kalilauge verseift und die erhaltene Caryophyllensäure destilliert. Der Siedepunkt lag bei allen Proben innerhalb weniger Grade zwischen etwa 170—180° (0,6 mm). Das zähflüssige Öl zeigte keine Neigung zum Krystallisieren.

Zur Anhydridbildung wurde die Säure 2 Stunden mit der 6-fachen Menge Essigsäure-anhydrid und 0,3 Teilen wasserfreiem Natriumacetat erhitzt. Das Essigsäure-anhydrid wurde im Vakuum verdampft; den Rückstand nahm man in Äther auf und schüttelte ihn zur Entfernung von etwa nicht umgesetzten Anteilen der Caryophyllensäure mit 2-proz. Sodalösung aus.

Beim Verarbeiten der Fraktion 7 des Caryophyllensäure-dimethylesters (Sdp. 121—122°, 12 mm) wurden beim Destillieren des aus 10 g Säure gewonnenen Anhydrids folgende Fraktionen erhalten:

a) 140—150° (12 mm), 2,4 g, b) 150—154° (12 mm), 2,8 g.

Die Daten der Fraktion a waren:

$d_4^{19} = 1,1517$, $n_D^{19} = 1,4711$, M_D Ber. für $C_9H_{12}O_3 = 41,02$. Gef. = 40,8

Durch 1-stünd. Kochen mit Wasser auf dem Wasserbade wurde die Säure aus dem Anhydrid regeneriert und dann destilliert. Bei 0,4 mm erhielt man 0,5 g vom Sdp. 155—160° und 1,3 g vom Sdp. 160—164°. Beide Fraktionen krystallisierten sehr langsam. Die Krystalle wurden durch Abpressen auf Ton und Umlösen aus einem Gemisch von Cyclohexan und Petroläther gereinigt, ohne dass man jedoch dabei infolge der geringen Substanzmenge zu einem scharfen Schmelzpunkt kommen konnte. Der Schmelzintervall war 145—150°.

3,829 mg Subst. gaben 7,955 mg CO_2 und 2,37 mg H_2O
6,493 mg Subst. verbrauchten 7,225 cm³ 0,01-n. Natronlauge

$C_9H_{14}O_4$	Ber. C 57,90	H 7,77	Äquiv.-Gew. 93,1
$C_8H_{12}O_4$	„ „ 55,8	„ 7,0	„ 86,1
	Gef. „ 56,66	„ 6,93	„ 89,8

Die Daten der Fraktion b des Anhydrids (Sdp. 150—154°, 0,4 mm) waren:

$d_4^{19} = 1,1377$, $n_D^{19} = 1,4718$, M_D Ber. für $C_9H_{12}O_3 = 41,02$, Gef. = 41,3

0,1468 g Subst. gaben 0,3414 g CO_2 und 0,0939 g H_2O
0,1144 g Subst. gaben 0,2653 g CO_2 und 0,0749 g H_2O

$C_9H_{12}O_3$	Ber. C 64,25	H 7,20%
$C_8H_{10}O_3$	„ „ 62,3	„ 6,5 %
	Gef. „ 63,43; 63,25	„ 7,16; 7,33%

Die daraus zurückgewonnene Säure hatte die gleichen Eigenschaften wie die oben erwähnte. Das ähnlich schmelzende Präparat lieferte 56,26% C und 7,04% H.

Auch die bei 110—111° (12 mm) siedende Fraktion des Caryophyllensäure-dimethylesters gab in der beschriebenen Weise über das Anhydrid eine bei etwa 145° unscharf schmelzende Säure.

Ein anderes Resultat wurde dagegen aus der bei 124—125° (12 mm) siedenden Fraktion des Caryophyllensäure-dimethylesters erhalten. Die Mittelfraktion des daraus erhaltenen Anhydrids (Sdp. 152—156°, 12 mm) setzte sich beim Kochen mit Wasser lange nicht so gut um wie die aus den niederen Fraktionen des Esters gewonnenen Präparate. Es wurde daher die Verseifung des Anhydrids durch Sodazusatz beschleunigt. Die regenerierte Säure sott bei 165—170° (0,6 mm), krystallisierte leicht und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Cyclohexan-Petroläther unscharf

bei 66—75°, ohne bei wiederholtem Umlösen diesen Schmelzpunkt wesentlich zu ändern.

3,867 mg Subst.	gaben	8,105 mg CO ₂	und	2,725 mg H ₂ O
3,839 mg Subst.	verbrauchten	3,847 cm ³	0,01-n. Lauge	
C ₉ H ₁₄ O ₄	Ber. C	57,90	H	7,77%
	Gef. „	57,16	„	7,89%
			Äquiv.-Gew.	93,1
				99,5

Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf Caryophyllensäure-dimethylester.

Zu einer mit Eis-Kochsalzmischung gekühlten Grignard'schen Lösung, bereitet aus 5,2 g Magnesium und 37,5 g Phenylbromid in 100 cm³ Äther, wurde tropfenweise eine Lösung von 10 g Caryophyllensäure-dimethylester (Sdp. 121—122°, 12 mm) in 20 cm³ Äther zugefügt. Das Reaktionsprodukt scheidet sich zunächst als zähes Öl ab, das bei 12-stünd. Stehen fest wird. Es wurde dann noch eine Stunde gekocht. Beim Behandeln der ätherischen Lösung mit Salzsäure scheidet sich das Tetraphenyl-glykol teilweise aus. Das abfiltrierte Produkt wurde zusammen mit dem Rückstand nach dem Verdampfen der ätherischen Lösung der Destillation mit Wasserdampf unterzogen, um die leichtflüchtigen Nebenprodukte zu entfernen. Der Rückstand wurde zur Entfernung noch etwa vorhandenen Esters 20 Min. mit alkoholischer Kalilauge gekocht. Der so erhaltene neutrale Teil bestand aus 15 g einer vollständig krystallisierenden Masse, die nach dem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Aceton und Alkohol oder aus wässrigem Alkohol bei 196—197° schmolz. Mehrfaches Umlösen erhöhte den Schmelzpunkt bis auf 198—199°.

0,0697 g Subst.	gaben	0,2194 g CO ₂	und	0,0470 g H ₂ O
C ₃₃ H ₃₄ O ₂	Ber. C	85,8	H	7,36%
	Gef. „	85,83	„	7,5 %

Oxydation des aus Caryophyllensäure-dimethylester erhaltenen Tetraphenyl-glykols.

Zur Lösung von 6,75 g Tetraphenyl-glykol in 160 cm³ Eisessig wurde unter schwachem Erwärmen am Wasserbade eine Lösung von 18 g Chromtrioxyd in 15 cm³ Wasser und 75 cm³ Eisessig zutropft. Die ersten 80 cm³ der Chromsäurelösung wurden sofort verbraucht. Nachdem man das Gemisch einige Stunden am Wasserbade erwärmt hatte, wurde es im Vakuum fast zur Trockne verdampft und dann zur Auflösung der Chromverbindungen kurze Zeit mit verdünnter Salzsäure in der Wärme digeriert. Zur Gewinnung der neutralen Anteile wurde mit Äther ausgezogen, dann die ätherische Lösung mit Sodalösung geschüttelt. Letztere wurde angesäuert und zusammen mit der salzsauren Lösung erschöpfend mit Äther extrahiert. Nach dem Verdampfen der gut getrockneten

ätherischen Lösung bleiben 4,7 g reines Benzophenon zurück (Smp. 47°), während sich für 2 Mol 5,2 g berechnen¹⁾. Das durch Extraktion gewonnene saure Produkt krystallisierte vollständig (= 1,2 g). Durch Umkrystallisieren zunächst aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther und dann aus Essigester wird es in Form von bei 141—142° schmelzenden Prismen erhalten, die mit asym. Dimethylbernsteinsäure gemischt keine Depression des Schmelzpunkts zeigen.

4,483 mg Subst. gaben 8,12 mg CO₂ und 2,79 mg H₂O

C ₆ H ₁₀ O ₄	Ber. C 49,3	H 6,85°
	Gef. „ 49,4	„ 6,96°

Aus der Mutterlauge wurden durch Umkrystallisieren aus Wasser geringe Mengen Benzoesäure (Smp. 121°) erhalten.

Zum weiteren Vergleich wurde aus der gewonnenen Dimethylbernsteinsäure die Anilsäure hergestellt, die bei 184—185° schmolz und mit einem synthetischen Vergleichspräparat keine Schmelzpunktsdepression gab.

Wasserabspaltung aus dem Tetraphenyl-glykol aus Caryophyllensäure.

Mit einem Gemisch von Essigsäure und Ameisensäure. 2 g des Tetraphenyl-glykols wurden mit einem Gemisch von 10 g Eisessig und 7 g Ameisensäure 8 Stunden am kochenden Wasserbade erhitzt. Das neutrale, von den Säuren durch Waschen mit Wasser und Sodalösung befreite Umsetzungsprodukt sott bei etwa 235° (0,2 mm) und erstarrte zu einer glasigen Masse. Die gefundenen Analysenwerte (C 91,5 und H 7,2%) zeigten deutlich, dass man so beide Hydroxylgruppen in Form von Wasser abspalten kann (Ber. für C₃₃H₃₀ C 92,91 und H 7,09, für C₃₃H₃₂O C 89,14 und H 7,26%).

Mit Essigsäure. 2 g des Glykols wurden mit 20 cm³ Eisessig 8 Stunden am kochenden Wasserbade erwärmt und dann noch 1 Stunde am Rückfluss gekocht. Da eine Analyse des aufgearbeiteten Produktes ergab, dass die Abspaltung von 1 Mol. Wasser noch nicht vollständig war, wurde nochmals mit der 10-fachen Menge Eisessig 4 Stunden gekocht, worauf die Analyse genau stimmte. Der Siedepunkt lag bei etwa 240° (0,3 mm). Die ungesättigte Monoxyverbindung erstarrte zu einer glasartigen Masse.

3,319 mg Subst. gaben 10,85 mg CO₂ und 2,15 mg H₂O

4,546 mg Subst. gaben 14,88 mg CO₂ und 2,90 mg H₂O

C ₃₃ H ₃₂ O	Ber. C 89,14	H 7,26°
	Gef. „ 89,16; 89,27	„ 7,25; 7,14°

6 g des so gewonnenen ungesättigten Alkohols wurden in Kohlenstofftetrachloridlösung ozonisiert. Bei der Spaltung des Ozonids

¹⁾ Bei einem zweiten Oxydationsversuche erhielt man aus 4,5 g Tetra-phenylglykol 3 g Benzophenon (Ber. für 2 Mol = 3,5 g).

erhielt man 1,5 g saurer und 5,2 g neutraler Produkte. Der neutrale Anteil wurde destilliert, wobei man folgende Fraktionen erhielt:

1) 120—150° (0,3 mm), 2,2 g, 2) etwa 200° (0,3 mm), 1,5 g.

Fraktion 1 krystallisierte vollständig und bestand aus Benzophenon.

Die Fraktion 2 blieb amorph und gab mit Semicarbazid kein krystallisiertes Umsetzungsprodukt.

Die Einwirkung von Methyl-magnesiumjodid auf Caryophyllensäure-dimethylester.

Zu einer eisgekühlten Grignard'schen Lösung aus 4,8 g Magnesium, 29 g Methyljodid und 100 cm³ Äther wurde eine Lösung von 11,5 g Caryophyllensäure-dimethylester langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch liess man über Nacht bei Zimmertemperatur stehen und erhitzte es dann $\frac{1}{2}$ Stunde zum gelinden Sieden. Das aufgearbeitete Reaktionsprodukt wurde mit schwacher alkoholischer Natronlauge 1 Stunde gekocht. Nach der Entfernung des Alkohols durch Destillation mit Wasserdampf und Ausziehen des Rückstandes mit Äther erhielt man 7 g eines bald vollständig erstarrenden Öls. Dasselbe wurde auf Ton gestrichen und die zurückbleibenden 4,5 g Krystalle wiederholt aus Aceton umkrystallisiert. Man erhielt so farblose Nadelchen vom Smp. 99—100°.

3,423 mg Subst. gaben 9,175 mg CO₂ und 3,71 mg H₂O

C₁₃H₂₆O₂ Ber. C 72,9 H 12,2%
Gef. „ 73,10 „ 12,13%

Oxydation des aus Caryophyllensäure-dimethylester erhaltenen Tetramethyl-glykols.

Zu einer am kochenden Wasserbade erhitzten Lösung von 2 g des Glykols in 40 cm³ Eisessig wurde eine Lösung von 11 g Chromtrioxyd in 10 cm³ Wasser und 100 cm³ Eisessig im Laufe von 2 Stunden zugetropft. Das Gemisch erhitzte man dann noch weitere 4 Stunden. Die überschüssige Chromsäure wurde durch Zusatz von wenig Methylalkohol zerstört, worauf man die Lösung durch gelindes Erhitzen im Vakuum möglichst vollständig eindampfte. Den Rückstand erwärmte man mit 10-proz. Salzsäure $\frac{1}{2}$ Stunde am kochenden Wasserbade und extrahierte die Lösung im Extraktionsapparate mit Äther. Durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Sodalösung entfernte man die sauren Produkte. Nach dem Verdampfen der ätherischen Lösung blieb nur eine ganz unbedeutende Menge eines neutralen Stoffes zurück, die ungenügend war für eine weitere Untersuchung. Die Sodalösung wurde angesäuert und erschöpfend mit Äther extrahiert. Der Extrakt wurde zur Entfernung der Essigsäure im Vakuumexsikkator über Stangenkali

stehengelassen. Den zähflüssigen Rückstand verrieb man mit wenig Wasser, wonach sich in kurzer Zeit ein mikrokrySTALLINES Pulver abschied, das abfiltriert wurde (= 0,3 g). Beim Verdampfen der Mutterlauge wurde ein amorphes Produkt erhalten, das keine Neigung zum KrySTALLISIEREN zeigte. Das feste Produkt wurde aus Wasser oder besser aus wässrigem Aceton umkrySTALLISIERT. Es scheidet sich in kleinen Prismen vom Smp. 192—193° ab.

3,469 mg Subst. gaben 7,35 mg CO ₂ und 2,60 mg H ₂ O			
3,494 mg Subst. gaben 7,38 mg CO ₂ und 2,69 mg H ₂ O			
0,0566 g Subst. verbrauchten 7,50 cm ³ 0,0811-n. Kalilauge			
C ₉ H ₁₆ O ₄	Ber. C 57,44	H 8,5%	Äquiv.-Gew. 94,1
	Gef. „ 57,79; 57,61	„ 8,39; 8,61%	„ 93,4

Da vermutet wurde, dass hier die $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -Tetramethylglutarsäure vorliegt, wurden zur weiteren Charakterisierung noch zwei bekannte Derivate derselben hergestellt.

Anhydrid. Es wurde in der üblichen Weise bereitet durch Kochen der Säure mit Essigsäure-anhydrid und Eindampfen im Vakuum. Die zurückbleibende feste Masse wurde aus tiefsiedendem Petroläther umkrySTALLISIERT, wobei sie in langen farblosen Nadeln vom Smp. 89° abgeschieden wird.

Die p-Toluidosäure wurde durch Mischen von benzolischen Lösungen des Anhydrids und der äquivalenten Menge p-Toluidin hergestellt. Beim Umlösen aus Alkohol werden bei 159—160° schmelzende KrySTALLe gewonnen.

Die Caryophyllen-methylestersäure und Derivate derselben.

Zu einer Lösung von 11 g Caryophyllensäure-dimethylester (Sdp. 121—122°, 12 mm) in 25 cm³ Methylalkohol fügte man in kleinen Portionen und unter gutem Umschütteln eine Lösung von 2,8 g (= 1 Mol) Kaliumhydroxyd in 30 cm³ Methylalkohol, wobei man nach jedem frischen Alkalizusatz wartete, bis die Lösung neutral wurde. Die Dauer dieser Operation betrug etwa 12 Stunden. Die alkoholische Lösung wurde durch Erwärmen im Vakuum eingedampft, den Rückstand nahm man in Wasser auf und entzog ihm den unveränderten Ester durch Ausschütteln mit Äther. Die wässrige Lösung wurde angesäuert und mit Äther ausgezogen. Durch Destillation konnte die Methylestersäure vom Sdp. 130—134° (0,4 mm) in analysenreiner Form gewonnen werden.

4,662 mg Subst. gaben 10,25 mg CO ₂ und 3,315 mg H ₂ O			
4,917 mg Subst. verbrauchten 0,237 cm ³ 0,01-n. Natronlauge			
C ₁₀ H ₁₆ O ₄	Ber. C 60,00	H 8,00%	Äquiv.-Gew. 200
	Gef. „ 59,97	„ 7,96%	„ 207

Chlorid der Estersäure. 8 g Estersäure wurden mit 30 cm³ tiefsiedendem Petroläther und 6 g Thionylchlorid 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Aufgearbeitet wurde durch

Absaugen im Vakuum bei möglichst tiefer Temperatur. Die Destillation des Produkts lieferte das bei 115—118° (12 mm) siedende Chlorid.

3,582 mg Subst. gaben 7,25 mg CO₂ und 2,13 mg H₂O

C₁₀H₁₅O₃Cl Ber. C 54,90 H 6,92%

Gef. „ 55,20 „ 6,65%

Amid der Estersäure. Das Estersäure-chlorid wurde tropfenweise in stark abgekühltes konzentriertes Ammoniak eingetragen und lieferte so das bei 135° (0,4 mm) siedende und nur sehr langsam kristallisierende Amid.

3,799 mg Subst. gaben 8,40 mg CO₂ und 2,93 mg H₂O

C₁₀H₁₇O₃N Ber. C 60,26 H 8,61%

Gef. „ 60,30 „ 8,63%

Es wurde versucht, in analoger Weise aus 2 Mol Hydrazin und 1 Mol Chlorid der Estersäure das Hydrazid herzustellen. Es wurde dabei jedoch eine bei etwa 240° (0,3 mm) siedende Verbindung erhalten, die wohl aus 1 Mol Hydrazin und 2 Mol Estersäure-chlorid gebildet wurde.

Die Mikroanalysen wurden von Dr. M. Furter ausgeführt.

Utrecht, Organisch-chemisches Laboratorium der Universität und
Zürich, Lab. f. allg. u. analyt. Chemie d. Eidg. Techn. Hochschule.

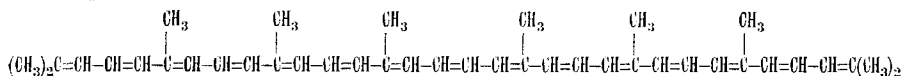
Pflanzenfarbstoffe XXIX¹⁾.

Die symmetrische Lycopinformel. Perhydro-lycopin

von P. Karrer, A. Helfenstein, B. Pieper und A. Wettstein.

(12. II. 31.)

Die kürzlich²⁾ für Lycopin aufgestellte „symmetrische“ Formulierung



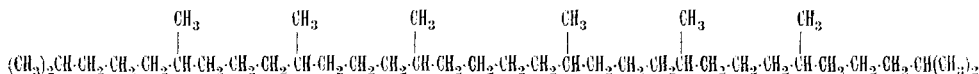
die aus den Ergebnissen des oxydativen Abbaus des Pigmentes abgeleitet worden ist, liess sich dadurch sicher stellen, dass es uns jetzt gelang, beim Ozonabbau des Lycopins mehr als 1 Mol. Aceton, nämlich 1,6 Mol. oder 80% der Theorie, zu fassen. Dadurch ist bewiesen, dass die beiden Enden der langen Molekel gleich, d. h. im Sinne obiger Formel gebaut sind.

¹⁾ XXVIII. Mitteilung Helv. **13**, 1104 (1930).

²⁾ P. Karrer, A. Helfenstein, H. Wehrli und A. Wettstein. Helv. **13**, 1084 (1930).

Unter denselben Ozonisierungsbedingungen entstanden aus dem ebenfalls symmetrisch strukturierten Squalen¹⁾ auch gegen 2 Mol. (z. B. 1,8 Mol.) Aceton.

Das vollständig hydrierte Lycopin (Perhydro-lycopin) muss demnach mit dem Kohlenwasserstoff $C_{40}H_{82}$, den *P. Karrer*, *A. Helfenstein* und *R. Widmer* vor 2 $\frac{1}{2}$ Jahren²⁾ aus Dihydro-phytylbromid nach der *Wurtz*'schen Synthese künstlich herstellten, identisch sein.



Wir haben diese Verbindung, die wir seiner Zeit nur in kleiner Menge in Händen hatten, in etwas grösserer Quantität hergestellt und nach zweimaliger fraktionierten Destillation mit Perhydro-lycopin in den physikalischen Konstanten genau verglichen. Diese stimmen so weitgehend überein, wie man dies von zwei derartigen Kohlenwasserstoffen, die 6 asymmetrische C-Atome enthalten und daher Isomerenmischungen sein müssen, erwarten kann. Der Siedepunkt der Kohlenwasserstoffe, der seiner Zeit unter 0,3 mm bei 238—240° gefunden worden war³⁾, beträgt bei 0,02 mm 212—214°.

	d_4^{18}	M_D (gef.)	M_D (ber. $C_{40}H_{82}$)
Kohlenwasserstoff aus Phytol	0,824	186,66	186,91
Kohlenwasserstoff aus Perhydro-lycopin . . .	0,822	186,93	186,91
Dispersion	$n_C^{18^\circ}$	$n_D^{18^\circ}$	$n_F^{18^\circ}$ $n_{G'}^{18^\circ}$
Kohlenwasserstoff aus Phytol	1,4567	1,4590	1,4649 1,4696
Kohlenwasserstoff aus Perhydro-lycopin . . .	1,4560	1,4584	1,4641 1,4688

Acetonbestimmungen beim Squalen- und Lycopin-abbau.

Die Substanz wird in konz. Essigsäure (10 cm³ Eisessig und 2—3 cm³ Wasser) so lange ozonisiert, bis sie gelöst ist und am Ableitungsrohr sehr stark der Geruch nach Ozon auftritt. (Apparatur und Beschreibung dieser Methode: *Grignard* und *Doeuve*⁴⁾, *Escourrou*⁵⁾).

¹⁾ Vgl. dazu *Helv.* **13**, 1084 (1930) und **14**, 78 (1931).

²⁾ *Helv.* **11**, 1201 (1928).

³⁾ Irrtümlicherweise heisst es in *Helv.* **11**, 1207, Zeile 2 von oben: Perhydro-lycopin Sdp._{0,03} statt Sdp._{0,3}.

⁴⁾ *Bl.* [4] **45**, 809 ff. (1929).

⁵⁾ *Bl.* [4] **43**, 1088 ff. (1928).

Man spült die Flüssigkeit nun sorgfältig aus der Apparatur in einen 250 cm³ Rundkolben und kocht unter Rückfluss während 1/2 Stunde. Dann destilliert man an der Kolonne die Hälfte der Flüssigkeit über, versetzt das Destillat mit Quecksilberoxyd und Perhydrol (4 g HgO + 10 cm³ H₂O₂, 30-proz.) und kocht eine halbe Stunde zur Oxydation der Aldehyde und Ameisensäure unter Rückfluss¹⁾. Ist dies geschehen, so wird wiederum an der Kolonne destilliert und in diesem Destillat das Aceton, welches nunmehr frei von störenden Begleitern ist, jodometrisch bestimmt²⁾.

Squalen C₃₀H₅₀. Mol.-Gew. 410.

2,230 g Substanz, ozonisiert in einer Mischung von 10 cm³ Eisessig und 2 cm³ H₂O; 2 Vorlagen mit je 12 cm³ H₂O.

Das von den Aldehyden durch Oxydation mit Quecksilberoxyd (4 g) und Wasserstoffperoxyd befreite Destillat wird auf 200 cm³ aufgefüllt.

10 cm³ dieser Lösung verbrauchten 15,1 cm³ 0,2-n. Jodlösung.

Aceton, berechnet für die gesamte angewandte Squalenmenge, bei Bildung von 2 Mol. Aceton: 0,630 g.

Gef. 0,5838 g, d. h. 92,6% der Theorie.

Aus 90 cm³ obiger Acetonlösung wurde das p-Nitrophenylhydrazon dargestellt. Nach einmaligem Umkrystallisieren Smp. 145—146°.

Statt der berechneten 0,2830 g Aceton wurden so gefunden 0,2332 g, d. h. 82,4% der Theorie.

Squalen, zweiter Versuch.

2,0026 g Substanz, ozonisiert in einer Mischung von 10 cm³ Eisessig und 2 cm³ Wasser; 3 Vorlagen mit je 12 cm³ Wasser. Eiskühlung.

Das Destillat nach dem Verkochen des Ozonids füllten wir auf 100 cm³ auf (Stammlösung).

In 10 cm³ dieser Stammlösung wurden die Aldehyde mit Quecksilberoxyd (4 bis 5 g) und Wasserstoffperoxyd (10 cm³) oxydiert, das Destillat auf 50 cm³ eingestellt.

a) 25 cm³ der aldehydfreien Acetonlösung erforderten 14,4 cm³ 0,2-n. Jodlösung

b) 25 cm³ der aldehydfreien Acetonlösung erforderten 13,5 cm³ 0,2-n. Jodlösung

Aceton, berechnet auf die gesamte angewandte Squalenmenge bei Bildung von 2 Mol. Aceton: 0,5666 g.

Gef. a) 0,5568 g d. h. 98,2% der Theorie

b) 0,5220 g d. h. 92,1% der Theorie

Lycopin.

0,3688 g Substanz ozonisiert in einer Mischung von 15 bis 20 cm³ Eisessig und 3 cm³ H₂O; 3 Vorlagen mit je 15 cm³ H₂O. Eiskühlung.

¹⁾ A. 3, 208 (1833); 17, 74 (1836).

²⁾ Messinger, B. 21, 3366—3372 (1888); Leo Frank Goodwin, Am. Soc. 42, 40 (1920).

Das nach dem Verkochen des Ozonids gewonnene Destillat wurde mit Quecksilberoxyd und Wasserstoffperoxyd zur Zerstörung der Aldehyde gekocht, hierauf ca. die Hälfte der Flüssigkeit abdestilliert und das Destillat auf 300 cm³ aufgefüllt.

a) 50 cm³ dieses, das gesamte Aceton enthaltende Destillates verbrauchten 5,1 cm³ 0,2-n. Jodlösung.

b) 50 cm³ verbrauchten bei einer zweiten Titration 5,4 cm³ 0,2-n. Jodlösung.

Aceton, berechnet auf die gesamte ozonisierte Lycopinmenge bei Bildung von 2 Mol. Aceton: 0,0800 g

Gef. a) 0,05916 g d. h. 73,9% der Theorie

b) 0,06264 g d. h. 78,3% der Theorie

Ein zweiter, mit 0,3610 g Lycopin in analoger Art ausgeführter Versuch hatte folgendes Ergebnis:

Aldehydfreies Destillat 300 cm³.

a) 50 cm³ dieser Lösung erforderten 5,3 cm³ 0,2-n. Jodlösung

b) 50 cm³ dieser Lösung erforderten 5,5 cm³ 0,2-n. Jodlösung

Aus 0,3610 g Lycopin können, wenn 2 Mol. Aceton gebildet werden, maximal 0,07812 g Aceton entstehen.

Gef. a) 0,06144 g = 78,6% der Theorie

b) 0,0638 g = 81,8% der Theorie

Kontrollversuche mit Aceton.

Versuchslösung I enthielt 2,2340 g reines Aceton pro l Wasser

Versuchslösung II enthielt 7,8962 g reines Aceton pro l Wasser

a) 5 cm³ von Lösung I verbrauchten 5,7 cm³ 0,2-n. Jodlösung

b) 5 cm³ von Lösung II verbrauchten 20,2 cm³ 0,2-n. Jodlösung

c) 5 cm³ von Lösung II verbrauchten 19,2 cm³ 0,2-n. Jodlösung

Acetongehalt von a) 0,01102 g oder 98,6% der Theorie

Acetongehalt von b) 0,03905 g oder 98,9% der Theorie

Acetongehalt von c) 0,03722 g oder 94,1% der Theorie

Von Lösung II wurden 10 cm³ nach dem Verdünnen mit Wasser mit 5 g Quecksilberoxyd und 10 cm³ Wasserstoffperoxyd eine halbe Stunde gekocht, hierauf ca. die Hälfte der Flüssigkeit abdestilliert, Destillat auf 50 cm³ aufgefüllt.

20 cm³ dieses Destillates verbrauchten 15,5 cm³ 0,2-n. Jodlösung.

Somit Acetongehalt 0,07825 oder 99,1% der Theorie.

Durch das Kochen mit Quecksilberoxyd wurde das Aceton daher nicht angegriffen.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Liste bibliographique
des travaux de chimie faits en Suisse
1930.

Octobre.

213. *Allisson (Ferdinand)*. Oxydo-Reduktionen mit Chlorophyll und anderen Sensibilisatoren. Zürich. Physikal.-chem. Inst. der T. H. — Helv. **13**, 788.
214. *Bosshard (E.) und Sturm (H.)*. Die Bestimmung der Waschkraft von Seifen. Zürich. — Ch. Z. **54**, 762.
215. *Briner (E.), Mottier (M.) et Paillard (H.)*. Sur la valeur énergétique de la liaison ozonique déterminée dans l'ozonation de l' α -terpinéol. Genève. Lab. de ch. techn. et théor. — Helv. **13**, 1030.
216. *Brunner (Max.)*. Über ein neues drehbares Hochvakuum-Manometer. Zürich. Lab. für physikal. Ch., T. H. — Helv. **13**, 915.
217. *Burmman (James)*. Nouvelle méthode de dosage de la nicotine dans les tabacs orientaux. Genève. Lab. de l'auteur, — Helv. **13**, 785.
218. *Duparc (L.), Wenger (P.) et Schusselfé (W.)*. Recherches sur l'azoturation du chrome. Genève. Lab. de ch. anal. de l'Univ. — Helv. **13**, 917.
219. *Emde (Hermann)*. Über Diastereomerie. Konfiguration der Morphinalkaloide. Basel, Pharmazeut. Anstalt der Univ. — Helv. **13**, 1035.
220. *Erlenmeyer (Hans)*. Studien zu einer dynamischen Stereochemie I und II. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — Helv. **13**, 731.
221. *Erlenmeyer (Hans)*. Bemerkungen über die Trachten gekletterter Krystalle. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — Helv. **13**, 1006.
222. *Euler (H. v.), Demole (V.), Karrer (P.) und Walker (O.)*. Über die Beziehungen des Carottingehaltes zur Vitamin-A-Wirkung in verschiedenen pflanzlichen Materialien. Basel. Pharmakolog. Lab. der chem. Fabrik F. Hoffmann-La Roche & Co., Stockholm und Zürich, Chem. Lab. der Universitäten. — Helv. **13**, 1078.
223. *Ferrero (P.) et Corbaz (J.)*. Recherches sur l' α -chloronaphtalène. La chloruration du naphthalène en phase dissoute. Genève. Lab. de ch. techn. et théor. de l'Univ. — Helv. **13**, 1009.
224. *Fichter (Fr.) und Goldach (Aron)*. Oxydationen mit Fluor. Darstellung von Per Titansäure, Pervanadinsäure und Permolybdänsäure; Reduktion von Persäuren durch Ozon. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — Helv. **13**, 1200.
225. *Frisch (Franz)*. Über das Naphthalin grün V. Zürich. Techn.-chem. Lab. der T. H. — Helv. **13**, 768.
226. *Gassmann (Th.)*. Über den künstlichen Aufbau der Knochen und der Zähne. Darstellung von Glykokoll-Hexolsalz bzw. Glykokoll-Phosphatocalciumcarbonat. Zürich-Vevey. — Z. physiol. Ch. **192**, 61.
227. *Geiger (Ernst)*. Notiz zur Arbeit: Hans E. Fierz-David und August Brunner, Bemerkung über die Lilienfeld-Seide (Nuera-Seide). Emmenbrücke, Chem. Lab. der Société de la viscose suisse. — Helv. **13**, 1114.
228. *Goig (Severiano)*. Un dispositif de remplissage des baromètres à siphon. Genève. Lab. de ch. techn. de l'Univ. — J. chim. phys. **27**, 452.
229. *Haenny (Ch.)*. Sur une réaction photochimique entre le soufre et l'arsenic jaune. Lausanne. Lab. de ch. minérale. — Helv. **13**, 725.

230. Häussler (E. P.) und Brauchli (E.). Zur Kenntnis des unverseifbaren Anteiles der Gallenlipide. Basel. Lab. der F. Hoffmann-La Roche & Co. A. G. — Helv. **13**, 908.
231. Hosking (J. R.). Zur Kenntnis der Diterpene Kauren und Miren. Zürich. Chem. Inst. der T. H. — R. **49**, 1036.
232. Karrer (P.), Euler (H. v.) und Rydholm (M.). Neue Versuche über die physiologische Wirkung des Xanthophylls. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Helv. **13**, 1059.
233. Karrer (P.), Helfenstein (A.), Wehrli (H.) und Wettstein (A.). Über die Konstitution des Lycopins und Carotins. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Helv. **13**, 1084.
234. Karrer (P.) und Ishikawa (Seichi). Über weitere Ester des Xanthophylls. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Helv. **13**, 1099.
235. Karrer (P.) und Jirgensons (Br.). Über die Methylierung des Xanthophylls. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Helv. **13**, 1102.
236. Karrer (P.) und Krauss (E. v.). Zur Kenntnis der Vorgänge, welche sich beim Erhitzen von Polysacchariden in Glycerin abspielen. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Helv. **13**, 1071.
237. Karrer (P.) und Pieper (B.). Der Farbstoff der Waldbrombeere und grossfrüchtigen Gartenbrombeere. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Helv. **13**, 1067.
238. Karrer (P.) und Salomon (H.). Xanthophyll aus Löwenzahnblüten. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Helv. **13**, 1063.
239. Karrer (P.) und Vogt (A.). Zur Kenntnis des Lupinins. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Helv. **13**, 1073.
240. Karrer (P.) und Wehrli (H.). Über den Farbstoff der Sanddornbeere (Hippophaë rhamnoides). Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Helv. **13**, 1104.
241. Karrer (P.) und White (S. M.). Weitere Beiträge zur Kenntnis des Chitins. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Helv. **13**, 1105.
242. Kohlschütter (V.) und Lüthy (Max). Untersuchungen über Prinzipien der genetischen Stoffbildung. Zur Kenntnis des Verlaufs chemischer Reaktionen in Krystallen. Versuche an Kupferverbindungen. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — Helv. **13**, 978.
243. Kohlschütter (V.) und Marti (Julia). Untersuchungen über Prinzipien der genetischen Stoffbildung. Über Bildungsformen des Calciumoxalats. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — Helv. **13**, 929.
244. Koller-Aeby. Niederschläge des kolloiden Silbers im entzündeten Gewebe. Winterthur. — Koll. Z. **53**, 101.
245. Kuhn (Richard) und Waquer-Jauregg (Theodor). Addition von Maleinsäure-anhydrid an Polyene. Zürich. Lab. für allg. und anal. Ch. der T. H. — B. **63**, 2662.
246. Ruggli (Paul) und Knapp (Franz). Über Monoacetyl-1,5-naphtylendiamin und seine Kupplung. Basel. Anstalt für org. Ch. — Helv. **13**, 763.
247. Ruggli (Paul) und Zimmermann (Arthur). Über die 6-Amino-2-naphtol-4-sulfosäure als Farbstoffkomponente. Basel. Anstalt für org. Ch. — Helv. **13**, 756.
248. Ruggli (Paul), Zimmermann (A.) und Knapp (F.). Über die reduktive Spaltung von Eriochromschwarz und die 1,6-Diamino-2-naphtol-4-sulfosäure. Basel. Anstalt für org. Ch. — Helv. **13**, 748.
249. Rupe (H.), Buxtorf (Fr.) und Flatt (W.). Zur Kenntnis der Reaktion von Plöchl. Aminocampher und Formaldehyd. Basel. Anstalt für org. Ch. — Helv. **13**, 1026.
250. Ruzicka (L.) und Eichenberger (E.). Höhere Terpenverbindungen. Die Konstitution des Santonins. Zürich. Lab. für allg. und anal. Ch. der T. H. — Helv. **13**, 1117.
251. Ruzicka (L.), Stoll (M.), Huyser (H. W.) und Boekenooen (H. A.). Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes. Über die Herstellung und einige physikalische Daten verschiedener Kohlenstoffringe bis zum 32-Ring. Genf, Lab. der Firma M. Naef & Co.; Utrecht, Organ. chem. Lab. der Univ.; Zürich, Lab. für allg. und anal. Ch. der T. H. — Helv. **13**, 1152.
252. Schlüpfer (P.) und Brunner (M.). Polymerisation und thermischer Zerfall des Acetylens. Zürich. Abt. für techn. Ch. und Brennstoffe der E. M. P. A. und Lab. für physikal. Ch. und Elektroch., T. H. — Helv. **13**, 1125.

253. *Schwarzenbach (Gerold)*. Eine neue Vorrichtung zur Bestimmung von Potentialen von Zellen mit sehr hohen inneren Widerständen. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Helv. **13**, 865.
254. *Schwarzenbach (Gerold)*. Über Protonen- und Elektronenaktivität in beliebigen Lösungsmitteln. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Helv. **13**, 870.
255. *Schwarzenbach (Gerold)*. Potentialmessungen von Wasserstoffelektroden in ätherischen Säurelösungen. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Helv. **13**, 896.
256. *Staudinger (H.)*, *Brunner (M.)* und *Feisst (W.)*. Über hochpolymere Verbindungen. Über das Poly-vinylbromid. Zürich. Chem. Inst. der T. H. — Helv. **13**, 805.
257. *Stoll (M.)* und *Stoll-Comte (G.)*. Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes. Über den Zusammenhang zwischen Dichte und Molekelanordnung innerhalb einer Reihe homologer normaler aliphatischer und cyclischer Kohlenwasserstoffe. Genf. Lab. der Firma M. Naef & Cie., S. A. — Helv. **13**, 1185.
258. *Treadwell (W. D.)* und *Wieland (W.)*. Zur Kenntnis der Kieselsäurehydrate. Zürich. Lab. für allg. und anal. Ch. der T. H. — Helv. **13**, 842.

Novembre.

259. *Acklin (Oskar)*. Zur Biochemie des *Penicillium glaucum*. Ein Beitrag zum Problem der Methylketonbildung aus Triglyceriden bzw. Fettsäuren im Stoffwechsel des Schimmelpilzes. Zürich. Hygiene-Inst. der T. H. — Bioch. Z. **204**, 253.
260. *Béguin (Ch.)*. Influence du pulpage de la racine fraîche de gentiane sur les glucides qu'elle contient. Le Locle. — J. pharm. [8] **12**, 213.
261. *Brunner (Ernst P.)*. Oxydationen mit gasförmigem Fluor. Diss. Basel (Prof. Fichter).
262. *Bürgi (Emil)*. Das Chlorophyll als Wachstumsvitamin A und als Tonikum. Bern. Univ. — Technik und Ind. **1930**, 180.
263. *Deshusses (A.)* et *Deshusses (J.)*. Détermination des pyrèthrine dans les insecticides à base de pyrèthre. Châtelaine-Genève Lab. de ch. agric. — Mitt. **21**, 304.
264. *Egli (Hans Walter)*. Über einige neue Campherbasen. Diss. Basel (Prof. Rupe).
265. *Elser (E.)*. Halbmikromethoden zur Untersuchung von Kondensmilch. Liebfeld. — Mitt. **21**, 314.
266. *Elser (E.)*. Erwiderung auf die Arbeit von E. E. Nottholm und F. Lucius: Melezitose im Honigtau der Linde. Liebfeld-Bern. — Z. Unters. Lebensmittel, **60**, 332.
267. *Fellenberg (Th. von)*. Die Bestimmung der Mineralstoffe in Mahlprodukten. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **21**, 376.
268. *Fellenberg (Th. von)*. Rohfaserbestimmung auf mikrochemischem Wege. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes, — Mitt. **21**, 385.
269. *Fellenberg (Th. von)*. Le dosage de l'iode dans le lait. Berne. Lab. de ch. du Service féd. de l'hygiène publique. — Le Lait, **10**, 986.
270. *Fierz-David (H. E.)*. Bemerkung zu der Mitteilung von G. Sandoz über die Unterscheidung von Cellon und Cellophan. Zürich. Chem. Lab. der T. H. — Z. angew. Ch. **43**, 980.
271. *Gassmann (Alois)*. Über das Acetylen-carbinol des Menthons und seine Umlagerung zu einem ungesättigten Aldehyd. Diss. Basel (Prof. Rupe).
272. *Giesler (Louisa)*. Über die Umlagerung einiger Acetylen-Carbinole zu ungesättigten Aldehyden. Diss. Basel (Prof. Rupe).
273. *Hirschmann (Heinrich)*. Über Abkömmlinge der Camphan-2-carbonsäure. Diss. Basel (Prof. Rupe).
274. *Kutter (F.)*. Bestimmung der schwefligen Säure in Bier. Zürich. Versuchsstation der Schweiz. Brauereien. — Schweiz. Brauerei-Rundschau **41**, 277.
275. *Lapin (Heinrich)*. Über das Verhalten der p-cyansubstituierten aromatischen Säuren an der Anode und über das Wesen der Hofer-Moest'schen Reaktion. Diss. Basel (Prof. Fichter).

276. *Pieper (Bernhard)*. Beiträge zur katalytischen Reduktion einiger Nitrile. Diss. Basel (Prof. Rupe).
277. *Pritzker (J.)*. Extrakt- und Zuckerbestimmung in Wein- und Obstweinessig unter Berücksichtigung des Acetylmethylcarbinols. Basel. — Mitt. **21**, 354.
278. *Robbe (Marcel)*. Essais de synthèses dans le groupe de l'isoquinoléine. Thèse. Genève (Helfer).
279. *Sonder (R. A.)*. Über die Häufigkeitszahlen der Elemente und das Vorhandensein einer Kernperiodizität. Zürich. — Naturwiss. **18**, 939.
280. *Stettbacher (Alfred)*. Ein neuer Universal-Sprengstoff. Zürich. — Z. angew. Ch. **43**, 844.
281. *Vegezzi (G.)* e *Haller (P.)*. La costituzione dei Fuseloli di frutta. Bern. Eidg. Alkoholverwaltung. — Mitt. **21**, 321.
282. *Waser (E.)*. Über Dampfdestillation mit Alkoholdämpfen. Zürich. — Mitt. **21**, 343.
283. *Werder (J.)*. 20 Jahre Lebensmittelkontrolle unter dem eidg. Gesetz. Bern. — Mitt. **21**, 325.

Décembre.

284. *Arnal (Vicenta)*, Versuche über elektrochemische Darstellung von Zink- und Lanthan-persulfat. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — Helv. **13**, 1254.
285. *Bernoulli (August L.)*, *Schenk (Max)* und *Pinczuk (Rahel)*. Die Bildungsgeschwindigkeit kolloider Goldlösungen durch Reduktion mittelst d-Glucose oder d-Galaktose. Basel, Physikal.-chem. Anstalt der Univ. — Helv. **13**, 1236.
286. *Cherbuliez (E.)*, *Plattner (Pl.)* et *Ariel (S.)*. Sur le dosage des acides aminés formés par l'hydrolyse des protides. Application du procédé d'éthérification et d'acétylation aux produits d'hydrolyse de protides. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **13**, 1390.
287. *Diesbach (Henri de)*, *Gubser (Paul)* et *Spoorenberg (Henri)*. Recherches sur les dérivés des aminométhyl-oxy-anthraquinones et des dioxy-dianthraquinonyl-éthylènes. Fribourg. Lab. de ch. II de l'Univ. — Helv. **13**, 1265.
288. *Feitknecht (W.)*. Röntgenographische Untersuchungen der basischen Chloride des Magnesiums. Zur Kenntnis der Magnesiumoxyd-Zemente. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — Helv. **13**, 1380.
289. *Fichter (Fr.)*, *Girard (Pierre)* und *Erlenmeyer (Hans)*. Elektrolytische Bindung von komprimiertem Stickstoff bei gewöhnlicher Temperatur. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — Helv. **13**, 1228.
290. *Fichter (Fr.)* und *Schnider (Albert)*. Die Zersetzung von Di-benzoyl-peroxyd durch ultraviolette Licht. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — Helv. **13**, 1428.
291. *Gerber (Fritz)*. Zur Kenntnis der Flavanonkörper. Diss. Bern (Prof. Tambor).
292. *Karrer (Walter)*. Über das Vorkommen von 2,6-Dimethoxy-chinon in *Adonis vernalis* L. Basel. Lab. der F. Hoffmann-La Roche & Co. A. G. — Helv. **13**, 1424.
293. *Karrer (P.)* und *Schneider (H.)*. Die Konfiguration des Nor-valins. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Helv. **13**, 1281.
294. *Karrer (P.)*, *Shibata (B.)*, *Wettstein (A.)* und *Jacobowicz (L.)*. Über Spartein. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Helv. **13**, 1292.
295. *Karrer (P.)*, *Yen (Y.)* und *Reichstein (I.)*. Über die Verwendung von Titanchlorid zur Reduktion von Kohlenstoffdoppelbindungen, Flavonen und Flavanonen. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Helv. **13**, 1308.
296. *Kuhn (Richard)*, *Winterstein (Alfred)* und *Balser (Georg)*. Die Konstitution des Indoleninyls. Zürich. Lab. für allg. und anal. Ch. der T. H. — B. **63**, 3176.
297. *Lüthy (Max)*. Zur Kenntnis des Verlaufs chem. Reaktionen in Krystallen. Versuche an Kupferverbindungen. Diss. Bern (Prof. Kohlschütter).

298. *Reichstein (Tadeus)* und *Reichstein (Ignaz)*. Über Cumaryl-2-aldehyd und einige andere Cumaronderivate. Zürich-Albisrieden. Lab. Dr. Tadeus Reichstein. — *Helv.* **13**, 1275.
299. *Ruzicka (L.)* und *Hosking (J. R.)*. Höhere Terpenverbindungen. Dehydrierung und Isomerisierung der Agathen-disäure. Zürich. Lab. für allg. und anal. Ch. der T. H. — *Helv.* **13**, 1402.
300. *Schussselé (William)*. Recherches sur l'azoturation du chrome. Thèse. Genève (Prof. Duparc et Wenger).
301. *Staudinger (H.)*. Über Isopren und Kautschuk. Über die polymer-homologen Hydrokautschuke. Zürich. Chem. Lab. der T. H. — *Helv.* **13**, 1324.
302. *Staudinger (H.)* und *Brunner (M.)*. Über Isopren und Kautschuk. Über die Polymerisation des Isobutylens. Zürich. Chem. Lab. der T. H. — *Helv.* **13**, 1375.
303. *Staudinger (H.)*, *Brunner (M.)* und *Geiger (E.)*. Über Isopren und Kautschuk. Über Hydro-methyl-kautschuk. Zürich. Chem. Inst. der T. H. — *Helv.* **13**, 1368.
304. *Staudinger (H.)*, *Geiger (E.)*, *Huber (E.)*, *Schaal (W.)* und *Schwalbach (A.)*. Über Isopren und Kautschuk. Über hemikolloide Hydrokautschuke. Zürich. Chem. Lab. der T. H. — *Helv.* **13**, 1334.
305. *Staudinger (H.)* und *Nodzu (R.)*. Über Isopren und Kautschuk. Über Beziehungen zwischen Viskosität und Molekulargewicht bei Hydrokautschuken. Zürich. Chem. Lab. der T. H. — *Helv.* **13**, 1350.
306. *Staudinger (H.)* und *Senior (James K.)*. Über Isopren und Kautschuk. Über die Reduktion des Kautschuks mit Jodwasserstoffsäure. Zürich. Chem. Lab. der T. H. — *Helv.* **13**, 1321.
307. *Treadwell (W. D.)* und *Fisch (W.)*. Über Komplexbildung von Ferri-ion mit Acetation in wässriger Lösung. Zürich. Lab. für allg. und anal. Ch. der T. H. — *Helv.* **13**, 1209.
308. *Treadwell (W. D.)* und *Fisch (W.)*. Über Komplexbildung von aliphatischen Mono- und Dicarbonsäuren mit Ferrichlorid. Zürich. Lab. für allg. und anal. Ch. der T. H. — *Helv.* **13**, 1219.
309. *Wagner-Jauregg (Theodor)*. Über addierende Heteropolymerisation. Zürich. Lab. für allg. und anal. Ch. der T. H. — *B.* **63**, 3213.
310. *Warnat (K.)*. Über den Schmelzpunkt des reinen Yohimbins. Basel. Lab. der F. Hoffmann-La Roche & Co. A. G. — *B.* **63**, 2959.
311. *Yokoyama (Moriaki)*. Die elektrochemische Oxydation der 1-Methyl-benzol-sulfonsäure-4. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — *Helv.* **13**, 1257. A. P.
-

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher:

(Die Redaktion verpflichtet sich nicht zur Besprechung der eingesandten Werke).

Livres reçus par la Rédaction:

(La rédaction ne s'engage pas à publier des analyses des ouvrages qui lui sont soumis).

Tables annuelles de Constantes et Données numériques, Table des matières des Volumes I à V, Années 1910 à 1922, rédigée par *G. Kravtsoff*, contenant 1^o une table générale en quatre langues; 2^o un index alphabétique de 20 000 substances; 3^o une table par formule. LXIV et 382 pages. Secrétaire général: *Ch. Marie*, Dr. ès Sciences. Editeurs *Gauthier-Villars & Cie* (Paris); *McGraw-Hill Book Company, Inc.* (New York) 1930. Prix: relié frs. franç. 400.—, broché frs. 370.—.

Données numériques de Radioélectricité, rédigées par *R. Mesny*. Extrait du Vol. VII des Tables annuelles de Constantes et Données numériques. XX et 18 pages. Secrétaire général: *Ch. Marie*, Dr. ès Sciences. Editeurs *Gauthier-Villars & Cie* (Paris); *McGraw-Hill Book Company, Inc.*, New York, 1930.

Colloides, Données numériques, par *M. G. Génier*. Extrait du Vol. VII des Tables annuelles de Constantes et Données numériques (Années 1925—1926). XVIII et 57 pages. Editeurs *Gauthier-Villars & Cie* (Paris); *McGraw-Hill Book Company, Inc.*, New York, 1930. Prix: relié frs. franç. 50.—, broché frs. 45.—.

Selbsttätige Filtrationsapparate, von Prof. Dr. *J. V. Dubský*, Dir. d. analyt. Instituts, Masaryk-Universität, Brünn. Verlag *Georg Thieme*, Leipzig 1931. RM. 3.—.

Viscosité et Rigidité des liquides, par *Jacques Duclaux*, Confér. faite devant la Société de Chimie physique. Société d'Editions scientifiques, Paris 1930. Francs franç. 9.50.

Toricelli contra mundum, by *Frank L. Teed*. IX and 82 pages. *H. K. Lewis & Co Ltd.*, London 1931. Price 5 s.

Alvaro Soares Brandão, Trabalhos praticos de Chimica. 314 p. Comp. Melhoramentos de S. Paulo 1931.

Errata.

Helv. 13, 1321, Zeile 4 v. oben, 1445, rechte Spalte, Zeile 11 v. oben, und 1446, linke Spalte, Zeile 1 v. oben, lies: *James K. Senior*, statt *James R. Senior*.

La Notion de Corps purs en Chimie organique¹⁾

par Jean Timmermans, Professeur de Chimie physique à l'Université de Bruxelles
(28. II. 31.)

1. Historique.

Une substance pure est caractérisée par des propriétés parfaitement définies, invariables dans des conditions données; on peut donc reconnaître telle ou telle substance en déterminant ses constantes avec précision; ce principe général, d'une grande portée pour la philosophie naturelle, n'a été clairement compris par les physiiciens qu'au XVIII^e siècle: c'est en 1724 par exemple que *Fahrenheit* montra pour la première fois l'invariabilité de la température de congélation de quelques substances pures et préconisa leur emploi pour le calibrage des thermomètres.

Dès le début du XIX^e siècle, *Berzelius* a apporté un grand soin à la préparation de corps minéraux très purs, pour ses recherches sur la détermination des poids atomiques; mais c'est à *Kopp* (1842) que revient l'honneur d'avoir entrepris le premier, l'étude systématique des constantes physiques des composés organiques purs.

Dans la suite, de telles recherches n'ont fait pendant longtemps l'objet des préoccupations que de peu de chimistes: durant près d'un demi-siècle, les travaux classiques de *Mendeleef* sur l'alcool éthylique et de *De Visscher* sur l'acide acétique ont seuls fait époque; cette situation a duré jusqu'au moment où l'étude des relations stoechiométriques nécessita la préparation à l'état de pureté et la détermination précise des constantes d'un grand nombre de composés organiques.

Il est curieux de constater combien les physico-chimistes anglo-saxons se sont de tout temps distingués dans ce domaine. Déjà en 1784, *Cavendish* déterminait avec une précision remarquable pour l'époque, les constantes des gaz qu'il étudiait; plus tard *Faraday* reprit cette étude à son tour. Dans le domaine de la chimie organique, les pionniers furent *Perkin* dans ses recherches sur le pouvoir rotatoire magnétique et *S. Young* dans ses mémoires concernant le contrôle expérimental de l'équation d'état des fluides purs; ces travaux, qui ont illustré leur auteur et occupé toute sa carrière scientifique, constituent le modèle de ce genre de recherches, longues et minutieuses. Depuis le début de ce siècle, l'étude de ce problème

¹⁾ Conférence faite à l'assemblée d'hiver de la Société suisse de Chimie, le 28 février 1931, à Berne; publiée avec l'autorisation du Comité de rédaction.

a été reprise dans un grand nombre de laboratoires, mais les savants anglais et leurs émules américains conservent facilement la primauté dans ce domaine.

L'intérêt que ces travaux suscitent n'est pas dû seulement à la satisfaction un peu platonique d'être exactement renseigné sur les propriétés de telle ou telle substance; l'identification des corps de plus en plus nombreux que nous connaissons en chimie organique, la différenciation entre isomères de moins en moins éloignés par leurs propriétés et leur constitution intime (polymères, métamères, stéréoisomères, antipodes) nécessitent une définition de plus en plus précise de leurs constantes caractéristiques; de même, les relations stœchiométriques ne peuvent être suivies dans leurs détails que si l'on possède un matériel expérimental à la fois sûr, précis et étendu; bien des problèmes de science ou de chimie industrielle ne peuvent être résolus que par l'emploi d'échantillons atteignant le plus haut degré de pureté; enfin la définition des échelles de grandeurs physiques et le calibrage des instruments ont conduit les métrologistes à l'étude de repères préparés aussi soigneusement que possible et choisis souvent dans le domaine de la chimie organique.

2. Etat actuel de la question.

On a pu dire à juste titre que la préparation des substances rigoureusement pures constitue l'un des problèmes les plus délicats de la chimie; cependant sa solution réclame surtout des qualités de persévérance et de bon sens, que l'on peut espérer rencontrer chez un grand nombre de chercheurs. Malheureusement, la formation des débutants dans cette direction ne fait l'objet d'un enseignement systématique dans presque aucune Université et il n'existe guère d'ouvrages qui puissent servir de guide dans ce domaine; aussi est-il nécessaire pour développer ses connaissances à ce sujet, de recourir presque toujours aux sources originales; celles-ci sont excessivement disséminées, avec cette complication supplémentaire que les renseignements utiles sont souvent dissimulés dans le texte d'articles dont le titre ne fait présumer en rien l'intérêt à ce point de vue.

Remarquons en effet que, même en ce qui concerne la préparation des sels et des métaux purs qui constituent le matériel nécessaire à la détermination des poids atomiques, il n'existe actuellement aucun ouvrage d'ensemble où l'on puisse se renseigner sur les résultats acquis jusqu'ici; la fréquentation d'un laboratoire où la tradition de ce genre de travaux s'est créée, reste presque indispensable à celui qui veut s'initier à cette technique; c'est la même chose dans le domaine des gaz purs qui servent à la détermination expérimentale des poids atomiques par les méthodes physico-chimiques.

En chimie organique, la plupart des grands traités sont relativement peu satisfaisants, quant à la valeur des constantes physiques qu'ils nous indiquent; cela est bien compréhensible, si l'on songe que le *Handbuch* de *Beilstein* lui-même, qui constitue le répertoire fondamental à ce point de vue, n'a longtemps indiqué que les valeurs attribuées aux constantes des différentes substances par les organiciens qui les avaient découvertes et les avaient étudiées au point de vue de leur réactivité; il y aurait lieu au contraire de donner la préférence aux valeurs beaucoup plus sûres généralement obtenues ultérieurement par les physico-chimistes; je suis heureux de constater une amélioration notable à ce point de vue des derniers volumes du *Beilstein* et il est à espérer que cet effort de saine critique scientifique continuera à se développer pour le plus grand profit de tous.

Il existe, il est vrai, d'autres ouvrages tels que les Tables de Constantes de *Landolt* et les International Critical Tables Américaines, dont le but est précisément de nous donner les valeurs considérées comme les plus probables des diverses constantes physiques; malgré les efforts hautement louables des collaborateurs de ces grands ouvrages, les valeurs choisies sont cependant d'une précision très inégale et cela pour deux raisons fondamentales. Tout d'abord ces tables indiquent une valeur déterminée pour toutes les constantes qui ont jamais été étudiées: il est bien évident cependant que dans l'immense majorité des cas, où ces constantes n'ont fait l'objet que d'une seule détermination ou de plusieurs déterminations peu concordantes, l'élément de contrôle que constitue la comparaison de ces valeurs entre elles, nous fait défaut. D'autre part, quand il s'agit de peser la valeur comparative de plusieurs résultats, on attache ordinairement, et à très juste titre, une importance considérable à la critique de la méthode physique adoptée pour la mesure; mais on omet trop souvent de tenir compte de l'influence prépondérante exercée par le degré de pureté de l'échantillon étudié; cette manière de faire se comprend, si l'on songe à la perfection relative que la théorie des erreurs de mesure instrumentales a acquise depuis longtemps entre les mains des physiciens; mais cette considération n'ajoute rien à la précision bien insuffisante des résultats, quand les mesures ont été exécutées, même avec les plus grands soins, sur des échantillons de substances impures.

3. Travaux du Bureau International des Etalons Physico-Chimiques.

C'est dans l'espoir de contribuer à l'amélioration de ces conditions défavorables, qu'a été constitué le Bureau International des Etalons Physico-Chimiques. Créé en 1920 sous les auspices de l'Union Internationale de la Chimie, il a pu, grâce aux appuis obtenus tant en Belgique qu'à l'étranger, installer un laboratoire à

l'Université de Bruxelles et depuis 1922, s'assurer la collaboration d'un assistant permanent. Nous ne nous y sommes pas proposé de fixer les constantes des composés étudiés, avec la plus grande précision réalisable dans l'état actuel de la science; c'est là un problème de métrologie. Notre but a été plus modeste: disposant des ressources limitées, mais suffisantes, qu'on rencontre dans tous les laboratoires de chimie physique, nous avons voulu mettre la pureté des échantillons étudiés en harmonie avec la précision des instruments à notre service; nous ne désirons donc pas ajouter une décimale supplémentaire aux valeurs indiquées par nos devanciers, mais nous nous efforçons de déterminer des constantes dont l'invariabilité caractérise bien l'espèce chimique envisagée.

Le problème ainsi posé, même quand on n'envisage sa solution que pour les principaux corps organiques, est très vaste et fort délicat. Le temps me manquerait pour faire un exposé détaillé des méthodes suivies dans chaque cas particulier. Je me contenterai de rappeler ici que, pour résoudre ce problème d'une manière complète, il est nécessaire de passer par les différents stades suivants:

a) Partant d'un échantillon aussi pur que possible, fourni par l'industrie ou préparé au laboratoire, il faut tout d'abord le soumettre à l'action de réactifs convenables et de modes de purification physiques efficaces, dans le but d'éliminer, aussi complètement que possible, toute trace d'impureté;

b) Quand on croit avoir réussi la purification, il faut s'assurer de l'homogénéité de l'échantillon étudié à l'aide d'un ou de plusieurs procédés de fractionnement, à la fois efficaces et délicats, de manière à partager l'ensemble de la masse en une série de fractions dont une propriété caractéristique, la température d'ébullition par exemple, varie progressivement; un échantillon n'est pur que s'il est homogène et par conséquent si les différentes fractions obtenues possèdent les mêmes propriétés;

c) On s'assure de ce fait en appliquant à ces différentes fractions le test d'au moins deux critères de pureté indépendants, choisis parmi les plus sensibles à l'action des impuretés dont la présence est soupçonnée; l'un deux sera constitué précisément par la constante dont on veut déterminer la valeur absolue dans la suite.

L'usage de certains critères de pureté très sensibles, par exemple la valeur des constantes critiques de vaporisation ou de dissolution, et la constante de la pression depuis le début jusqu'à la fin de la liquéfaction d'une vapeur saturée, à température constante, confèrent aux échantillons ainsi contrôlés un caractère de pureté particulièrement élevé (*S. Young et L. Crismer*);

d) Une fois ce stade atteint, on pourra enfin passer à la détermination des constantes physiques que l'on désire connaître; il

s'agit alors de maintenir un juste équilibre entre tous les facteurs susceptibles d'agir sur la précision des résultats finaux; ainsi la mesure d'un indice à 0,00001 près nécessiterait la connaissance de la température à $+ 0,01^{\circ}$ près, ce qui ne me paraît guère réalisable dans l'état actuel de la technique courante (avec un réfractomètre de *Pulfrich* ou d'*Eykman* par exemple); *Dufet* donne les indices de réfraction du sulfure de carbone avec six décimales; les deux dernières ne correspondent donc certainement à rien de défini.

On trouvera des détails sur ces différents points dans l'ouvrage que j'ai consacré il y a deux ans à « La Notion d'Espèce en Chimie » (chez *Gauthier-Villars*).

Les constantes étudiées jusqu'ici au Bureau des Etalons sont les suivantes: La température d'ébullition sous 760 mm. à $\pm 0,05^{\circ}$ près et sa variation en fonction de la pression par 10 mm.

La température de congélation et éventuellement la température critique de dissolution, à $0,05^{\circ}$ près.

La densité $t/4^{\circ}$ à 15° et à 30° , dans le vide, à 1 dix-millième près; sa variation par degré et le coefficient de dilatation $15-30^{\circ}$.

La viscosité en unités C. G. S., et en centipoises et la fluidité à 15° et 30° , à 1 % près, ainsi que le coefficient de température de cette dernière.

La constante capillaire (a^2) et la tension superficielle (γ) en dynes à 15° , 20° et 30° , à $0,2\%$ près, ainsi que le coefficient de température de cette dernière.

L'indice de réfraction pour sept raies à 15° à 1 dix-millième près, et son coefficient de température, la dispersion ($H_{\beta}-H_{\alpha}$) et la réfraction moléculaire.

Enfin dans un certain nombre de cas, la chaleur de combustion à 1 deux-millième près.

Nos recherches ont porté jusqu'ici sur une centaine de composés organiques comprenant surtout des corps liquides à la température ordinaire; nous envisageons une extension de nos travaux, d'une part en étudiant encore quelques autres propriétés, notamment la courbe de pression de vapeur saturée, le diamètre rectiligne, les constantes critiques, ainsi que la constante diélectrique; d'un autre côté par la multiplication des substances à étudier, aussi bien gazeuses ou cristallisées que liquides. Nous espérons arriver à fournir dans un temps pas trop éloigné un matériel expérimental homogène pour environ 150 substances organiques, choisies parmi les plus importantes, soit comme têtes de série (nous étudions généralement les quatre ou cinq premiers termes), ou comme types des principales fonctions chimiques, soit comme repères pour le calibrage des thermomètres, des réfractomètres, des viscosimètres, des calorimètres, etc.

Les résultats des recherches exécutées au Bureau ont fait, depuis 1926, l'objet d'une série de publications, notamment dans le Journal de Chimie physique et dans le Bulletin de la Société chimique de Belgique.

4. Règles de critique.

Les résultats expérimentaux obtenus au laboratoire du Bureau des Etalons ont été comparés ensuite aux données de la littérature. Dans ce but nous avons réuni tout d'abord une documentation aussi étendue que possible, en remontant aux sources originales; il est nécessaire, en effet, de se renseigner de la manière la plus complète, concernant tous les détails capables de nous éclairer sur le degré de précision des résultats obtenus par les différents auteurs. De plus il ne faut pas hésiter à recouper les données bibliographiques d'un recueil publié dans un pays, par ce que peuvent indiquer encore des ouvrages analogues édités dans d'autres contrées; car, pour une partie de la science encore aussi mal constituée, il est indispensable de contrôler et de compléter les sources les unes par les autres.

Lorsque cette documentation a été complètement réunie, on se trouve généralement en présence d'une foule de données numériques de valeur très inégale et dont la discordance pourrait faire douter au premier abord, que la chimie physique soit une science exacte. Il s'agira donc d'extraire de ce fatras la valeur la plus probable de la constante examinée et l'on sera guidé dans ce choix par un certain nombre de règles de critique scientifique qui ne constituent en somme que l'application, à des problèmes particuliers, des lois de la raison et du bon sens.

Quand on consulte un traité de critique historique, on constate que la plus grande partie en est consacrée à examiner le degré d'authenticité des sources écrites, qui nous sont parvenues souvent dans un état fort différent du texte original; cette question-là ne se pose naturellement presque jamais pour nous, puisque les publications, dont nous discutons le contenu, nous sont accessibles sous forme d'ouvrages, imprimés sous le contrôle direct de l'auteur du travail; le seul point à retenir à ce sujet, c'est l'existence de fautes d'impression qui ont pu échapper à l'attention du correcteur et d'erreurs, ainsi que de lacunes, dues à une rédaction fautive du mémoire original. Ex.: *Richards* et *Mathews*, dans un mémoire concernant la tension superficielle mesurée à 30°, indiquent des valeurs de la densité se rapportant soit-disant à 20°, alors que la comparaison de leurs données avec celles des autres auteurs montre que ces mesures de densité ont eu très probablement lieu à 30°, comme celles de tension superficielle, citées dans la colonne suivante de leur tableau. D'autre part l'exactitude de beaucoup de

mesures de température ne peut être exactement appréciée, parce que l'auteur n'indique pas s'il a fait ou non, la correction de colonne émergente; ou encore pour les densités s'il les a ramenés au vide ou non, s'il donne des densités t/t ou $t/4^0$, etc.

En dehors de ces quelques cas spéciaux, la valeur numérique attribuée à telle ou telle constante par l'auteur d'un travail, ne laisse guère de doutes; mais un champ immense reste ouvert cependant au critique dont les jugements seront guidés par des considérations tant intrinsèques qu'extrinsèques, d'ordre très varié; voici quelques-uns des critères qui dictent nos appréciations:

a) Quand l'origine des échantillons ou leur mode de purification ne permettent pas de préparer le corps étudié à l'état de pureté, toutes les constantes indiquées pour ce produit sont évidemment sans grande valeur. Tel est le cas, par exemple, pour les hydrocarbures saturés de la série grasse, obtenus par simple fractionnement des huiles minérales; seul *S. Young*, et plus tard *Chavanne*, ont réussi à préparer de la sorte, du pentane, de l'hexane purs, mais le fractionnement leur a pris des mois de travail assidu. De même, le chloroforme ne présente des constantes physiques exactes que s'il est étudié immédiatement après une distillation sur du pentoxyde de phosphore: par simple fractionnement du produit médical on n'obtient que l'azéotrope avec l'alcool, et une fois privé de ce stabiliseur, le chloroforme s'altère rapidement au contact de l'air.

b) Quand l'une des constantes indiquées pour un produit démontre son impureté, toutes les autres constantes du même échantillon sont à écarter; ceci se présente pour les corps qui ne distillent pas à température constante par exemple, ou pour des substances dont la densité est notoirement inexacte. Il faut bien admettre en effet, qu'un auteur incapable de mesurer exactement la densité, ce qui constitue une opération relativement aisée, a peu de chances de se montrer apte à vaincre les difficultés bien plus grandes que présente la mesure d'une constante diélectrique par exemple; au contraire, si sa mesure de la densité est exacte, la preuve est faite que l'échantillon employé était impur.

c) Un échantillon de substance pure peut fournir des valeurs inexactes pour quelques-unes de ses constantes, sans que cette constatation nécessite le rejet des autres constantes du même produit. Des anomalies de cette catégorie se présentent si le calibrage d'un instrument de mesure a été exécuté à l'aide de repères inexacts: l'échelle thermométrique acceptée au-dessus de 100^0 par *Kahlbaum* de Bâle et ses élèves, est notablement trop basse; ou si l'auteur a négligé une correction indispensable au degré de précision désiré: telle la correction pour l'écoulement turbulent dans les mesures de viscosité exécutées à l'aide de capillaires dont le diamètre est trop

grand: tous les résultats de *Kassel* et de *Scheuer* sont trop élevés pour cette raison.

d) On peut juger de l'exactitude de certaines données numériques qui ne sont pas directement comparables entre elles, en les ramenant à des conditions de similitude à l'aide de formules ou de diagrammes convenables. Ainsi à des températures notablement inférieures au point d'ébullition sous pression normale, la variation de la densité d'un liquide est linéaire au dix-millième près dans des intervalles de 20—30°; c'est précisément pour permettre la comparaison des mesures exécutées à des températures différentes que nous nous efforçons au Bureau des Etalons de mesurer les coefficients de température des différentes constantes.

De même, on dépiste immédiatement l'allure erratique de certains groupes de mesures à l'aide de diagrammes tels que celui de la dispersion sur lequel on porte les indices en fonction de l'inverse du carré de la longueur d'onde; ou celui des courbes de pression de vapeur saturée avec le logarithme de la pression en ordonnée et l'inverse de la température absolue en abscisse.

e) La concordance des valeurs émanant de plusieurs auteurs et obtenues à l'aide d'échantillons de diverses origines et d'appareils différents témoigne généralement de l'exactitude atteinte, car la vérité seule est unique, l'erreur est multiple. Mais il est prudent de s'assurer que ces données si concordantes n'ont pas été déterminées sur un même échantillon de substance, qui a passé de main en main; ou encore que les données nouvelles ne sont pas simplement une copie de résultats publiés antérieurement; ainsi les échantillons de composés isoamyliques qui ont servi aux recherches de *Landolt* et de ses collaborateurs sur la constante diélectrique et le pouvoir rotatoire magnétique sont partout les mêmes; la concordance absolue des densités indiquées dans cette suite de travaux ne peut donc être considérée comme une confirmation de leur exactitude.

f) La personnalité de l'auteur joue également son rôle: a-t-il généralement fait preuve de critique dans le choix de la méthode de purification de ses échantillons? Ne s'exagère-t-il pas la précision de ses mesures? Car on ne doit guère craindre trop de modestie sur ce point: *Collardeau* a montré que *Regnault* lui-même s'était énormément exagéré la précision de ses déterminations de coefficients de dilatation! L'auteur a-t-il choisi une méthode et des appareils de mesure convenables? En ce qui concerne les tensions superficielles par exemple, toutes les mesures de certains laboratoires sont entachées d'erreur de ce chef: telles celles de *Morgan* obtenues par la méthode stalagmométrique.

g) Les mesures dues à un auteur spécialiste dans la question et qui s'est fait apprécier, ont infiniment plus de poids que celles

d'un débutant ou d'un de ces observateurs qui se sont acquis la triste réputation d'encombrer les périodiques de publications hâtives. *Dunstan*, bien connu pourtant pour ses recherches sur la viscosité, ne semble pas mériter grande confiance, quand on constate que cet auteur est le plus souvent en désaccord avec d'autres spécialistes, tel que *Thorpe*, et que de plus, il indique sans aucun scrupule, et sans le signaler au lecteur, pour la viscosité du benzène à 25° des valeurs aussi divergentes que:

$$\eta \times 10^5 = 582 \text{ (1904), } 598 \text{ (1905) et } 614 \text{ (1908).}$$

h) De même les recherches systématiques sur une constante donnée sont bien préférables aux valeurs signalées occasionnellement dans des travaux poursuivant un autre but; exemple: les beaux mémoires de *Jaeger* et de *Walden* contiennent le point de congélation sous zéro degré d'un grand nombre de composés organiques; malgré le mérite reconnu de leurs auteurs, ces valeurs ne présentent pas de garantie, parce que ceux-ci ont visiblement fait usage d'une échelle inexacte, en négligeant la correction d'émergence de leurs thermomètres, qui est négative dans ce cas, si bien que l'un d'eux indique par exemple pour le chlorbenzène une température de congélation de — 35° au lieu de — 45°.

i) Enfin toute autre considération étant écartée, le travail le plus récent a des chances d'être le meilleur; les données antérieures à 1900 sont rarement intéressantes, sauf quand il s'agit de quelques auteurs classiques comme *Perkin*, *Young*, *Thorpe*, etc. Mais il faut s'assurer cependant que l'auteur contemporain est bien au courant de la bibliographie, car dans le domaine des corps purs, on publie encore chaque jour des résultats qui font preuve d'une ignorance vraiment inconcevable des antériorités: beaucoup d'auteurs, *Ramsay* encore en 1910, ont employé le sodium pour déshydrater l'alcool éthylique et la chaux pour l'alcool méthylique, alors que *Crismer* a démontré en 1907, à l'aide des températures critiques de dissolution, que dans les deux cas il s'établit un équilibre entre l'alcoolate et l'hydrate.

5. Conclusions.

Quand on a soumis les données recueillies dans la littérature à ces divers modes de critique, il reste malheureusement peu de résultats que l'on n'ait pas dû écarter: bien des fiches ont été passées complètement au crayon bleu, ou il n'en subsiste que quelques lignes éparses.

Ces dernières comprennent encore deux groupes de valeurs: d'une part les résultats que leur excellence a mis hors de pair; ensuite des données sur lesquelles la critique n'a pas de prises, parce qu'il n'existe aucun matériel de comparaison, ou parce que l'auteur

ne donne aucun renseignement permettant de jauger la valeur de son travail; il va de soi que ces dernières sont généralement dépourvues d'intérêt, puisque l'auteur lui-même ne les a pas jugées dignes des quelques détails indispensables.

Dans tous les domaines de l'activité spirituelle, on met en garde ceux qui font profession d'esprit critique contre la sécheresse du cœur et contre le scepticisme exagéré que cette tournure d'esprit entraîne souvent. De telles craintes sont injustifiées dans le cas présent, me semble-t-il, si l'œuvre critique est menée parallèlement au travail constructif du laboratoire; la connaissance personnelle des difficultés à vaincre dans ce genre de recherches, de la persévérance qu'elles nécessitent, et des erreurs que tout expérimentateur, si soigneux soit-il, se souvient d'avoir commises, le rendent indulgent pour ceux de ses collègues qui suivent la même voie, même s'il doit se montrer impitoyable à relever leurs erreurs.

Mais quand les résultats d'un travail ont subi victorieusement les sévères épreuves auxquelles on les a soumises de la sorte, quelle ne sera pas l'admiration éprouvée pour les mérites exceptionnels du savant qui a atteint le but rêvé? On constatera, par exemple, que les données numériques de *Young* restent les meilleures, trente ans après leur publication, et qu'elles résistent au contrôle de règles empiriques ou de diagrammes, inconnus à l'époque où leur recherche originale a été accomplie; on est saisi alors de respect pour cet expérimentateur et en toute modestie l'on est emporté par un sentiment de noble émulation, qui ne peut être qu'utile au progrès de nos connaissances.

Je crois donc pouvoir conclure en affirmant que les travaux ayant pour but la connaissance exacte des constantes des espèces chimiques définies, présentent un triple intérêt: en fournissant des données sûres à l'expérimentateur et au théoricien, ces recherches sont le point de départ indispensable au progrès ultérieur de la science; par le recours continu à l'ingéniosité du chercheur et à son esprit critique, elles constituent une excellente école pour la formation professionnelle des chimistes, surtout des débutants. Enfin, comme la pureté de nos meilleurs échantillons et la précision de nos mesures les plus soignées ne sont, malgré toutes nos peines, qu'essentiellement relatives, ces recherches nous rappellent sans cesse la solidarité qui lie chaque génération de chercheurs à ses devancières: à chacune d'entre elles, il appartient de réaliser une étape nouvelle vers le but inaccessible, mais toujours plus rapproché, de la vérité absolue; dans le domaine que nous venons de parcourir, cette marche vers l'idéal sera en quelque sorte jalonnée de bornes numériques, chaque fois que nous aurons fixé définitivement une décimale supplémentaire de la valeur des constantes physiques mesurées.

Qu'il me soit permis en terminant, de dire au Conseil de la Société chimique suisse, combien j'ai été sensible au grand honneur qu'il m'a fait en m'invitant à prendre la parole à cette tribune; par la valeur de leurs travaux, les chimistes suisses se sont acquis, dans le monde scientifique international, une juste renommée, qui les autoriserait à se montrer des critiques particulièrement difficiles à satisfaire: je n'en suis que plus reconnaissant à cette Assemblée, de la bienveillance avec laquelle elle a suivi mon exposé.

Bruxelles, Bureau international des Etalons
physico-chimiques.

Zur Stereochemie der Platosalze (IV) ¹⁾

von A. A. Grünberg ²⁾

(8. I. 31.)

In der vorliegenden Arbeit wird wieder die Frage über die Stereochemie der Verbindungen des zweiwertigen Platins, speziell der Salze vom Typus $[\text{Pt } 2 \text{ A X}_2]$, näher behandelt. Schon im Jahre 1926 gelang es mir zum ersten Male, experimentell festzustellen, dass die genannten Verbindungen (Salze von *Peyrone* und der II. *Reiset'schen* Base) gleiche Molekulargrösse besitzen, also echte Isomere sind²⁾. Ich habe diesen Beweis an der Hand der Platodiammin-dirhodanide $[\text{Pt } 2 \text{ NH}_3 (\text{SCN})_2]$ erbracht. Etwas später hat *Hantzsch* unabhängig denselben Beweis für die Plato-dipyridindichloride $[\text{Pt } 2 \text{ Py Cl}_2]$ geliefert³⁾. Für die der Verbindungsklasse $[\text{Pt } 2 \text{ A X}_2]$ angehörenden Plato-ammoniakate und Aminate ist die Unveränderlichkeit der sterischen Konfiguration sehr charakteristisch. Die Salze (mit verschiedensten A und X), die unter denselben Bedingungen gebildet werden, wie das Chlorid von *Peyrone*, besitzen in der Regel die dem letztgenannten Salze eigene sterische Konfiguration. Eben dasselbe gilt auch für die Salze, die aus dem *Peyrone'schen* Chlorid durch doppelte Umsetzung dargestellt werden. Andererseits zeigten alle bisher untersuchten Salze, die sich vom II. *Reiset'schen* Chlorid ableiten, dieselbe Konfiguration wie die Stammsubstanz. Die Unveränderlichkeit der Konfiguration lässt sich in sehr einfacher Weise mittels der Thioharnstoff-Reaktion von *N. S. Kurnakow* nachweisen.

¹⁾ Vorgetragen in der Winterversammlung der Schweiz. chem. Gesellschaft in Bern am 28. Februar 1931, und veröffentlicht auf den Beschluss des Redaktions-Komitees.

²⁾ A. A. Grünberg, Z. anorg. Ch. **157**, 299 (1926); *ibid.* **164**, 207 (1927). Siehe auch A. A. Grünberg, Ann. de l'Inst. de Platine, Livr. 6 (1928) (Russisch).

³⁾ A. Hantzsch, B. **59**, 2761 (1926).

Qu'il me soit permis en terminant, de dire au Conseil de la Société chimique suisse, combien j'ai été sensible au grand honneur qu'il m'a fait en m'invitant à prendre la parole à cette tribune; par la valeur de leurs travaux, les chimistes suisses se sont acquis, dans le monde scientifique international, une juste renommée, qui les autoriserait à se montrer des critiques particulièrement difficiles à satisfaire: je n'en suis que plus reconnaissant à cette Assemblée, de la bienveillance avec laquelle elle a suivi mon exposé.

Bruxelles, Bureau international des Etalons
physico-chimiques.

Zur Stereochemie der Platosalze (IV) ¹⁾

von A. A. Grünberg ²⁾

(8. I. 31.)

In der vorliegenden Arbeit wird wieder die Frage über die Stereochemie der Verbindungen des zweiwertigen Platins, speziell der Salze vom Typus $[\text{Pt } 2 \text{ A X}_2]$, näher behandelt. Schon im Jahre 1926 gelang es mir zum ersten Male, experimentell festzustellen, dass die genannten Verbindungen (Salze von *Peyrone* und der II. *Reiset'schen* Base) gleiche Molekulargrösse besitzen, also echte Isomere sind²⁾. Ich habe diesen Beweis an der Hand der Platodiammin-dirhodanide $[\text{Pt } 2 \text{ NH}_3 (\text{SCN})_2]$ erbracht. Etwas später hat *Hantzsch* unabhängig denselben Beweis für die Plato-dipyridindichloride $[\text{Pt } 2 \text{ Py Cl}_2]$ geliefert³⁾. Für die der Verbindungsklasse $[\text{Pt } 2 \text{ A X}_2]$ angehörenden Plato-ammoniakate und Aminate ist die Unveränderlichkeit der sterischen Konfiguration sehr charakteristisch. Die Salze (mit verschiedensten A und X), die unter denselben Bedingungen gebildet werden, wie das Chlorid von *Peyrone*, besitzen in der Regel die dem letztgenannten Salze eigene sterische Konfiguration. Eben dasselbe gilt auch für die Salze, die aus dem *Peyrone'schen* Chlorid durch doppelte Umsetzung dargestellt werden. Andererseits zeigten alle bisher untersuchten Salze, die sich vom II. *Reiset'schen* Chlorid ableiten, dieselbe Konfiguration wie die Stammsubstanz. Die Unveränderlichkeit der Konfiguration lässt sich in sehr einfacher Weise mittels der Thioharnstoff-Reaktion von *N. S. Kurnakow* nachweisen.

¹⁾ Vorgetragen in der Winterversammlung der Schweiz. chem. Gesellschaft in Bern am 28. Februar 1931, und veröffentlicht auf den Beschluss des Redaktions-Komitees.

²⁾ A. A. Grünberg, Z. anorg. Ch. **157**, 299 (1926); *ibid.* **164**, 207 (1927). Siehe auch A. A. Grünberg, Ann. de l'Inst. de Platine, Livr. 6 (1928) (Russisch).

³⁾ A. Hantzsch, B. **59**, 2761 (1926).

Bekanntlich fand N. S. Kurnakow¹⁾, dass das Chlorid von *Peyrone* mit Thioharnstoff das Chlorid $[\text{Pt } 4 \text{ CS}(\text{NH}_2)_2]\text{Cl}_2$ liefert, d. h. es findet dabei die Substitution sowohl der sauren Reste, wie auch der beiden Neutalmolekeln statt. Wirkt aber Thioharnstoff auf das Chlorid der II. Base von *Reiset* ein, so werden nur die sauren Reste ersetzt. Die Ammoniakmolekeln bleiben unberührt, so dass als Reaktionsprodukt das gemischte Tetrammin vom Typus $[\text{Pt } 2 \text{ A } 2 \text{ Thio}]\text{Cl}_2$ erhalten wird.

Auf Grund des zahlreichen Versuchsmaterials können wir jetzt behaupten, dass der *Kurnakow'schen* Regelmässigkeit allgemeine Gültigkeit zukommt, so dass wir im Thioharnstoff ein empfindliches Reagens auf die Konfiguration der Platosalze besitzen²⁾. Die Thioharnstoff-Reaktion gewinnt noch an Interesse, wenn man ins Auge fasst, dass die sonstigen Eigenschaften der verschiedensten durch Variation sowohl von A wie auch von X entstehenden Repräsentanten der Salze von *Peyrone* bzw. der II. Base von *Reiset*, wie Farbe, Krystallform oder Löslichkeit untereinander sehr verschieden sein können.

Wie verschieden alle diese Eigenschaften auch sein mögen, so bleiben doch die Konfigurationseigentümlichkeiten unverändert, und dies kommt bei der Reaktion mit Thioharnstoff deutlich zum Vorschein.

Die isomeren Ammoniakate und Aminate vom Typus $[\text{Pt } 2 \text{ A } \text{X}_2]$ unterscheiden sich von den geometrisch-isomeren Verbindungen des Kohlenstoffs und des Kobalts weiter dadurch, dass für die ersteren es noch niemals gelungen ist, eines der Isomeren unter dem Einfluss physikalischer Faktoren direkt in das andere umzuwandeln. Es ist möglich, dass dieser letzte Umstand mit der von *Tscherniaeff* und *Plitzyn* gefundenen Tatsache, dass nämlich die isomeren Nitrite von *Peyrone* und der II. Base von *Reiset* den gleichen (bis auf 2%) Energieinhalt besitzen, in kausalem Zusammenhange steht³⁾.

Was die stereochemischen Verhältnisse anbetrifft, so habe ich schon früher hervorgehoben⁴⁾, dass hier von drei verschiedenen Modellen die Rede sein kann: a) die Lagerung eines unregelmässigen Tetraeders, b) die ebene Lagerung und c) die pyramidale Lagerung. Diese drei Modelle erschöpfen im allgemeinen alle geometrischen Möglichkeiten der Lagerung von vier räumlich getrennten Gruppen in bezug auf die fünfte — das Zentralatom⁵⁾.

¹⁾ N. S. Kurnakow, *Ж.* **25**, 565 (1893).

²⁾ Die Thioharnstoff-Reaktion wurde bis jetzt zur Konfigurationsermittlung der Verbindungen $[\text{Pt } 2 \text{ A } \text{X}_2]$, bei $\text{A} = \text{NH}_3, \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2, \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2\text{NH}_2 \end{array}, \text{Py}$ und bei $\text{X} = \text{Cl}$,
Br, J, SCN, $\text{NO}_3, \text{C}_2\text{O}_4, \text{HC}_2\text{O}_4$ erfolgreich angewandt.

³⁾ J. *Tscherniaeff* und B. *Plitzyn*, Vortrag gehalten am V. Mendeleeff'schen Kongress in Kasan (1928).

⁴⁾ A. A. Grünberg, *Ann. de l'Inst. de Platine*, Livr. 6 (1928), 171.

⁵⁾ Diese Frage wird hier vom Standpunkte der klassischen modellmässigen Stereochemie aus betrachtet. Nach der geometrischen Stereochemie von *Weissenberg* wäre für den Fall $\text{C}\alpha_4$ eine grössere Zahl von Isomeren zu erwarten. Die Vergrösserung der Isomerenzahl im Vergleich zu der im obigen Text angegebenen kommt hier sowohl auf Grund der geometrischen Detaillierung des Begriffs „unregelmässiges Tetraeder“ wie auch infolge der Berücksichtigung weniger symmetrischer Viereck-Anordnungen als z. B. des Quadrats bei der planen bzw. pyramidalen Konfiguration zustande. Dabei ist noch zu bemerken, dass bei *Weissenberg* die resultierende Konfiguration von den Symmetrie-Eigenschaften der Substituenten abhängig ist.

Das erste dieser drei Modelle bietet vom Standpunkte der klassischen Stereochemie sehr geringes Interesse, da es nicht gestattet, das Auftreten der geometrischen Isomerie oder die Zahl der Isomeren theoretisch vorauszusagen. In der Tat, so lange wir es mit einem regelmässigen Tetraeder zu tun haben, bleibt eine Isomerie vom Typus $[\text{Pt } 2 \text{ A X}_2]$ ausgeschlossen. Die Isomerie kann nur bei einigermaßen vorgeschrittener Deformation des regelmässigen Tetraeders zustande kommen, wobei wir nicht imstande sind, über die Entstehungsbedingungen einer derartigen Deformation etwas Bestimmtes auszusagen. Deshalb lassen wir dieses Modell vorläufig ausser Betracht, obgleich wir damit gar nicht behaupten wollen, dass nicht einige Platosalze in Wirklichkeit nach diesem Typus gebaut sein können. Es bleibt die ebene und die pyramidale Lagerung übrig. Die schon früher ausgeführte vergleichende Diskussion der beiden Lagerungsmöglichkeiten führte mich zu dem Schlusse, dass die ebene Lagerung mit der Gesamtheit der auf dem Gebiete der Platosalze bekannten Tatsachen in besserem Einklange steht als die pyramidale. Siehe darüber auch weiter unten.

Sowohl die plane wie auch die pyramidale Konfiguration fordern bei den Verbindungen $[\text{Pt } 2 \text{ A X}_2]$ das Auftreten der cis-trans-Isomerie. Bei der pyramidalen Lagerung ist der Eigenschaftsunterschied der in cis- oder in trans-Stellung befindlichen sauren Gruppen nur dadurch gekennzeichnet, dass der Abstand zwischen den Gruppen nicht gleich gross ist, Fig. 1. Unter Zugrundelegung des Quadratschemas

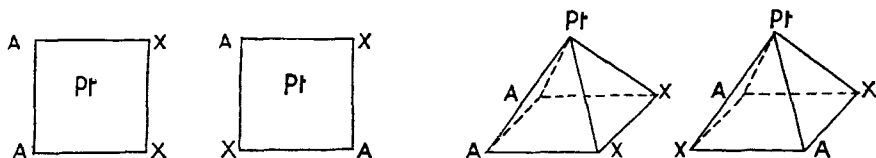


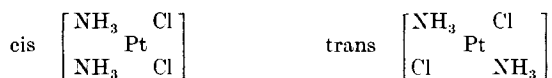
Fig. 1.

von *Werner* soll z. B. das Verhältnis der Abstände der cis- und trans-Gruppen gleich dem Verhältnis der Längen der Seite und der Diagonale des Quadrats, also $= 1 : \sqrt{2}$ sein. Bei der planen Anordnung ist aber der Unterschied der cis- und trans-Stellung ein viel tieferer, denn hier haben wir nicht nur mit den ungleich grossen Abständen der Gruppen von einander, sondern noch damit zu tun, dass in der trans-Stellung die beiden Gruppen durch das Zentralatom getrennt sind. Man kann schon a priori sagen, dass der Lagerungsunterschied der in cis- oder trans-Stellung befindlichen Gruppen bei der planen (für den Fall der K. Z. 6 auch bei der oktaedrischen) Lagerung vielmehr die Gesamtheit der Eigenschaften beeinflussen wird als bloss der ungleiche Abstand, der allein den Kern der Isomerie bei der pyramidalen Konfiguration ausmacht. Es ist möglich, dass selbst das Wesen der cis-trans-Isomerie der Komplexverbin-

dungen nicht auf die gegenseitige Stellung der betreffenden Gruppen, sondern auf den Umstand, ob sie durch das Zentralatom getrennt erscheinen oder nicht, zurückzuführen ist.

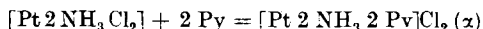
Durch die oben erwähnte Thioharnstoff-Reaktion von *N. S. Kurnakow* ist es immer möglich, die Zugehörigkeit irgendeines Platosalzes $[\text{Pt } 2 \text{ A X}_2]$ zum Typus von *Peyrone* oder zu dem der II. *Reiset*'schen Base zu entscheiden.

Es entsteht nun die sehr wichtige Frage, inwieweit die den beiden isomeren Salzen gewöhnlich zugeschriebenen Formeln begründet sind. Nach *Werner* besitzt nämlich das Salz von *Peyrone* die Konfiguration *cis*,

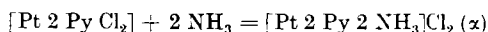


das Salz von *Reiset* dagegen die Konfiguration *trans*. Diese Verteilung der theoretisch möglichen Formeln auf die beiden Verbindungen beruht auf dem bekanntlich von *Werner* erbrachten Konfigurationsbeweis¹⁾.

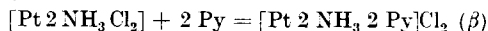
Der *Werner*'sche Beweis ist auf die experimentellen Ergebnisse von *Cleve* und *Jørgensen* begründet. Die letzteren fanden nämlich, dass die Produkte der Einwirkung von Pyridin (oder irgendwelchen anderen Aminen) auf das Chlorid von *Peyrone*, sowie der Einwirkung von Ammoniak auf das dem *Peyrone*'schen Chlorid analoge Pyridinsalz identisch sind, d. h.



und



Andererseits sind die Produkte der Einwirkung von Pyridin auf das II. *Reiset* sche Chlorid und der Einwirkung von Ammoniak auf das dem II. Chlorid von *Reiset* analog zusammengesetzte Pyridin-Salz:

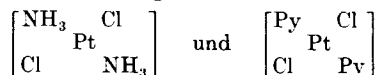


und



untereinander identisch, aber von (α) verschieden.

Die Erfahrung lehrt weiter, dass 1) beim Abbau der Plato-tetrammine stets die Analoga des II. Chlorids von *Reiset* erhalten werden (*Jørgensen*), 2) beim trockenen Erhitzen oder beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure aus (α) eine gemischte Verbindung, die gleichzeitig beide Amine enthält, in unserem Falle also $[\text{Pt } \text{NH}_3 \text{ Py Cl}_2]$ entsteht, während (β) unter denselben Verbindungen das Gemisch zweier Salze liefert.



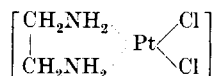
Es ist leicht ersichtlich, dass alle diese Umsetzungen gerade so verlaufen, wie es auf Grund der von *Werner* von vornherein angenommenen Konfigurationsverteilung zu erwarten wäre.

Da es immer mehr zum Vorschein kommt, dass bei den Substitutionsreaktionen die Konfiguration der komplexen Platosalze unverändert bleibt, scheinen die *Werner*'schen Ausführungen entgegen

¹⁾ A. *Werner*, Lehrbuch der Stereochemie (1904), S. 344.

den Angaben von *Reihlen*¹⁾ ihre Beweiskraft auch heute noch nicht verloren zu haben. Doch wäre es höchst wünschenswert, auch auf anderen Wegen möglichst direkte Konfigurationsbeweise aufzufinden. Dies erscheint besonders wichtig, da *Tschugaeff* und seine Mitarbeiter einige Ausnahmen von der *Jørgensen*'schen Regelmässigkeit aufgefunden haben²⁾.

Ein weiteres Argument für die Richtigkeit der angenommenen Formelverteilung ergibt sich aus dem Verhalten der Platosalze, sowie von Kalium-tetrachloro-platoat gegen Äthylendiamin. Wie schon oben erwähnt wurde, kann man mit Hilfe der *Kurnakow*'schen Reaktion zeigen, dass alle Salze, die bei der Einwirkung verschiedener Amine auf das Kalium-tetrachloro-platoat entstehen, eine und dieselbe, dem *Peyrone*'schen Chloride eigene Konfiguration besitzen. Nun wird auf diesem Wege auch die Äthylendiaminverbindung $[\text{Pt en Cl}_2]$ gebildet. Unter Zugrundelegung der planen Anordnung kann aber dieser Verbindung nur die *cis*-Konfiguration, d. h.



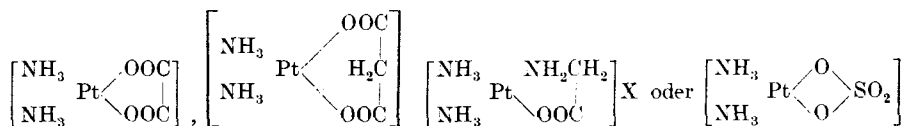
zukommen.

Ausser der Thioharnstoff-Reaktion wird die *cis*-Konfiguration des Chlorids von *Peyrone* und seines Äthylendiamin-Analogons dadurch begründet, dass die Produkte der Einwirkung von Äthylendiamin auf das erstgenannte Chlorid, sowie von Ammoniak auf das $[\text{Pt en Cl}_2]$ völlig identisch sind.

Wirkt aber Äthylendiamin auf das Chlorid der II. *Reiset* sehen Base ein, so findet keine Substitutionsreaktion statt, was ebenfalls auf stereochemische Gründe zurückgeführt wurde.

Neuerdings erhielt ich neues experimentelles Material, das als weitere Stütze für die *Werner*'schen Formeln aufgefasst werden kann.

Schon a priori muss man denken, dass nicht allein das Äthylendiamin, sondern auch andere zum Ringschluss befähigte Molekeln oder Reste gegen die beiden isomeren Platosalze verschiedenes Verhalten zeigen werden. Man darf nämlich erwarten, dass allein die Abkömmlinge des *Peyrone*'schen Salzes (*cis*-Konfiguration) zur Bildung der Oxalato-, Malonato-, Glykokollato-, Sulfato- usw. Derivate, d. h.



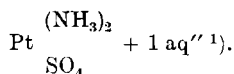
befähigt sein müssen.

Für die *trans*-konfigurierten Salze scheint die Entstehung solcher Derivate ausgeschlossen zu sein. Und doch gibt es Literaturangaben, die auf die Existenz isomerer Plato-diammin-oxalate, sowie der Plato-diammin-sulfate hindeuten. Was die letzten anbetrifft,

¹⁾ *H. Reihlen* und *K. Nestle*, *A.* **447**, 211 (1926).

²⁾ *L. A. Tschugaeff* und *M. S. Scanavy-Grigorieva*, *Ann. de l'Inst. de Platine*. Livr. 1 (1920) (russisch). Auch *L. A. Tschugaeff* et *W. Lebedinski*, *C. r.* **161**, 563 (1915).

so gibt *Werner* in seinem Lehrbuch der Stereochemie an: „Die Verbindung der Cisreihe ist wasserfrei: $[\text{Pt } 2 \text{ NH}_3 \text{ SO}_4]$, während die Transverbindung eine Molekel Wasser enthält:



Die Plato-diammin-oxalate wurden von *Cleve*²⁾ beschrieben. Er gibt für den Abkömmling des *Peyrone*'schen Salzes die Formel $\text{Pt } 2 \text{ NH}_3 \text{ C}_2\text{O}_4$ an, für das Derivat des II. Chlorids von *Reiset* aber die Zusammensetzung einer hydratisierten Doppelverbindung $\text{Pt } 2 \text{ NH}_3 \text{ C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$.

Die Resultate der Untersuchung der Plato-diammin-sulfate werden an einem anderen Orte veröffentlicht. In der vorliegenden Abhandlung werden die Verhältnisse bei den Plato-diammin-oxalaten und Plato-diammin-glykokollaten behandelt. Die Gründe zur Wahl von Oxalsäure und Glykokoll bestanden u. a. darin, dass diese beiden Stoffe zur Bildung besonders stabiler fünfgliedriger Ringe befähigt sind.

Die Einwirkung der Oxalsäure auf die Salze von Peyrone und der II. Base von Reiset.

Da der Ersatz des komplexgebundenen Chlors der Salze $\text{Pt } 2 \text{ NH}_3 \text{ Cl}_2$ durch Oxalation sehr langsam und schwierig erfolgt, verfuhr ich folgendermassen: eine abgewogene Menge des Chlorids (die beiden Isomeren wurden unter genau denselben Bedingungen behandelt) wurde mit etwas weniger als der stöchiometrisch berechneten Menge von Silbernitrat in das entsprechende Nitrat umgewandelt. Die vom Silberchlorid abfiltrierte Nitratlösung wurde mit einem grossen Überschuss von Oxalsäure versetzt. Die Reaktion wurde wie folgt ausgeführt:

0,3 g $[\text{Pt } 2 \text{ NH}_3 \text{ Cl}_2]$ wurden in 10 cm³ Wasser aufgeschlämmt und mit einer 0,3 g AgNO_3 (ca. 88% der Theorie) enthaltenden Lösung versetzt. Nach 2- bis 3-stündigem Erwärmen im Wasserbade ist die Hauptmenge des Chlor-ions schon gefällt. Die Lösung wurde über Nacht stehen gelassen, abfiltriert, mit Salzsäure auf die Abwesenheit von überschüssigem Silbernitrat geprüft und mit einem grossen Überschuss (ca. 3 g $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 2 H_2O) konzentrierter Oxalsäurelösung vermischt. Nach 1- bis 2-stündigem Erwärmen im Wasserbade bewirkt das nachherige Abkühlen die Ausscheidung krystallinischer Fällungen, die verschiedene Eigenschaften besitzen je nachdem, ob wir mit dem Salze von *Peyrone* oder mit dem von *Reiset* zu tun hatten.

A. Das Salz von Peyrone.

In diesem Falle besteht die reichliche Fällung aus schnee- weissen schwerlöslichen Krystallen. Die Verbindung wurde abgesaugt und mit Wasser und Methylalkohol gewaschen.

¹⁾ *A. Werner*, Lehrbuch der Stereochemie (1904), S. 339.

²⁾ *H. Moissan*, Traité de Chimie minérale V, 824.

Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz:

0,1115 g Subst. gaben	0,0683 g Pt
0,1050 g Subst. gaben	0,0644 g Pt
0,1230 g Subst. gaben	9,25 cm ³ N ₂ (16°, 750 mm)
Pt 2 NH ₃ C ₂ O ₄ Ber.	Pt 61,54 N 8,83%
Gef. „	61,26; 61,32 „ 8,65%

Die Ausbeute an dem Salz ist beinahe quantitativ. Die molekulare Leitfähigkeit bei $t = 25^{\circ}$ und $V = 2000$ beträgt 2,44 inho. Somit stellt das Salz einen typischen Nichtleiter dar. Die Verbindung ist so gut wie unlöslich in Alkohol und Aceton. Sie zeigt folgendes Verhalten gegen Reagenzien:

a) Beim Übergießen des festen Salzes mit konzentrierter Salzsäure (Sp. Gew. 1,19) wird es allmählich gelb. Beim Erwärmen vollzieht sich die Reaktion viel schneller. Mittels der Reaktion von L. A. Tschugueff (konz. Schwefelsäure) konnte festgestellt werden, dass das Reaktionsprodukt nichts anderes ist als das Chlorid von *Peyrone*.

b) Bei der Einwirkung von konz. Bromwasserstoffsäure (gelindes Erwärmen im Wasserbade) wird ein orangefarbenes, in kleinen nadelförmigen Prismen krystallisierendes Salz erhalten. Dem Aussehen nach ist das Salz dem *Peyrone*'schen Chloride sehr ähnlich. 0,5 g Pt 2 NH₃ C₂O₄ ergaben 0,52 g des Produkts.

0,1013 g Subst. gaben	0,0506 g Pt
Pt 2 NH ₃ Br ₂ Ber.	Pt 50,18 Gef. Pt 49,95%

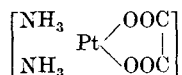
Die Einwirkung von Thioharnstoff auf das erhaltene Pt 2 NH₃ Br₂ führt zur Bildung von [Pt 4 Thio]Cl₂.

c) Beim Erwärmen mit konz. Ammoniak geht Pt 2 NH₃ C₂O₄ nur sehr langsam in Lösung. Wird diese so entstandene Lösung zum Sieden gebracht und mit einer ebenfalls siedenden Calciumchloridlösung versetzt, so findet sofort die Ausscheidung der charakteristischen Krystalle von Calciumoxalat statt. Das Filtrat vom Calciumoxalat gibt mit Kalium-tetrachloroplatat das grüne Salz von *Magnus*.

d) Bei der Einwirkung von Thioharnstoff (und nachheriger Zugabe von Salzsäure) wird das Salz [Pt 4 CS(NH₂)₂] Cl₂ gebildet.

0,1280 g Subst. gaben	0,04356 g Pt
[Pt 4 CS(NH ₂) ₂]Cl ₂ Ber.	Pt 34,24 Gef. Pt 34,03%

Nach allem Gesagten steht es ausser jedem Zweifel, dass dem Produkte der Einwirkung von Oxalsäure auf das Salz von *Peyrone* die Konstitution



zukommt.

In dieser Verbindung ist also das koordinativ zweiwertige Oxalat-ion mit beiden Valenzeinheiten an das Platinatom gebunden. Das Verhältnis C₂O₄:Pt ist gleich 1.

B. Das Salz von Reiset.

In diesem Falle bestand die Fällung wieder aus farblosen nadel-förmigen Krystallen. Die Analyse der mit Wasser und Methyl-

alkohol gewaschenen Krystalle ergab Werte, die mit den Angaben von *Cleve* in guter Übereinstimmung sind.

0,1188 g Subst. gaben	0,0523 g Pt				
0,1258 g Subst. gaben	0,0558 g Pt				
0,1045 g Subst. verloren bei 110°	0,0086 g				
0,1520 g Subst. gaben	8,40 cm ³ N ₂ (20°, 744 mm)				
0,0953 g entwässelter Subst. gaben	0,0458 g Pt				
Pt 2 NH ₃ C ₂ O ₄ , H ₂ C ₂ O ₄ , 2 H ₂ O	Ber. Pt 44,15	H ₂ O 8,12	N 6,32%		
	Gef. „ 44,0; 44,36	„ 8,2	„ 6,19%		
Pt 2 NH ₃ · C ₂ O ₄ · H ₂ C ₂ O ₄	Ber. Pt 47,96	Gef. Pt 48,06%			

Das Salz ist ziemlich schwerlöslich in der Kälte, leichter beim Erwärmen. Es zeigt folgendes Verhalten gegen Reagenzien.

a) Wird das trockene Salz mit überschüssiger Salzsäure ($d = 1,19$) behandelt, so geht es zuerst in Lösung und darauf wird ein zitronengelbes Salz ausgeschieden, welches in jeder Beziehung mit dem *Reiset'schen* Chlorid identisch ist.

b) Konzentrierte Bromwasserstoffsäure ergibt das II. *Reiset'sche* Bromid Pt 2 NH₃ Br₂, dessen Zusammensetzung und Konfiguration durch Analyse und Thioharnstoffreaktion festgestellt wurden.

c) Unter dem Einflusse von konz. Ammoniak geht das Salz sofort in Lösung. Nach dem Erhitzen kann in dieser Lösung sowohl das Ion C₂O₄'' (mittels Calciumchlorid), wie auch das Ion [Pt 4 NH₃] (mittels Kalium-tetrachloro-platoat) nachgewiesen werden.

d) Durch Thioharnstoff wird das „trans-Oxalat“ in die gemischte Verbindung [Pt 2 NH₃ 2 Thio]Cl₂ umgewandelt.

0,0573 g Subst. gaben	0,0247 g Pt		
0,0509 g Subst. gaben	0,0223 g Pt		
[Pt 2 NH ₃ 2 CS(NH ₂) ₂]Cl ₂	Ber. Pt 43,14	Gef. Pt 43,11; 43,8%	

Die angeführten Reaktionen zeigen, dass im untersuchten Salze die unveränderte, für die Salze der II. Base von *Reiset* charakteristische Gruppierung enthalten ist.

Die wässrige Lösung des „trans-Oxalats“ zeigt mit Lackmus saure Reaktion, woraus auf die Anwesenheit freier H⁺-Ionen geschlossen wurde (siehe unten). Dagegen liessen sich die freien Ionen C₂O₄'' oder HC₂O₄' weder mit Calciumchlorid noch mit Silbernitrat nachweisen. Eine kaltgesättigte Lösung des trans-Oxalats gibt mit konz. Calciumchloridlösung keinen Niederschlag, weder direkt noch nach vorherigem Zufügen überschüssigen Ammoniaks.

Die trans-Oxalatlösung muss mit Ammoniak zum Sieden erhitzt werden, damit die Reaktion auf C₂O₄'' positiv ausfällt, wobei auch gleichzeitig das Vorhandensein von [Pt 4 NH₃]-Ionen in der Lösung konstatiert werden kann. Es ist also klar, dass die C₂O₄''-Ionen aus der inneren Sphäre durch das Ammoniak verdrängt wurden. Die Versuche mit Silbernitrat gaben sehr anschauliche Resultate. Es wurde eine Lösung von 0,01 g Pt 2 NH₃ C₂O₄ · H₂C₂O₄ · 2H₂O in 20 cm³ Wasser bereitet. Nach dem Gehalt an C₂O₄'' ist diese Lösung einer 0,02-proz. (auf wasserfreie H₂C₂O₄ bezogen) Oxalsäurelösung, oder einer 0,024-proz. Ammoniumoxalatlösung äquivalent. Zu allen drei Lösungen wurde gleichzeitig eine bestimmte

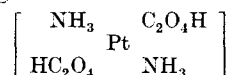
Zahl Tropfen einer Silbernitratlösung zugefügt. Die Lösungen von Oxalsäure und Ammoniumoxalat ergaben augenblickliche Fällung von Silberoxalat, welches sich in Salpetersäure auflöste, während die Lösung des trans-Oxalats anfangs völlig unverändert blieb und erst nach einiger Zeit eine allmähliche Trübung aufwies, wobei die Trübungsgeschwindigkeit beim Erwärmen zunimmt. Die so erhaltenen Resultate führen zum Schluss, dass in der Lösung des trans-Oxalats keine freien $\text{C}_2\text{O}_4^{''}$ - resp. $\text{HC}_2\text{O}_4'$ -Ionen vorhanden sind. Deshalb darf man nicht das trans-Oxalat als eine Doppelverbindung einer Molekel des Diammin-oxalats mit einer Molekel Oxalsäure auffassen.

Über das in der Verbindung $\text{Pt } 2 \text{ NH}_3 \text{ C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ enthaltene Wasser müssen wir bemerken, dass es beim Erwärmen auf $100\text{--}105^\circ$ quantitativ entweicht. Nach dem Auflösen des entwässerten Oxalats im Wasser können wir das ursprüngliche Produkt unverändert auskrystallisieren.

Die Frage nach der Konstitution der uns interessierenden Verbindung lässt sich durch die Ergebnisse der Messung der elektrischen Leitfähigkeit und des p_{H} eindeutig beantworten.

Die molekulare Leitfähigkeit des trans-Oxalats bei $t = 25^\circ$ und $V = 1000$ beträgt 492 mho. Dieser Wert ist überraschend gross, besonders wenn man bedenkt, dass wir es mit einer dem Typus der Nichtelektrolyte angehörenden Verbindung zu tun haben. Es schien höchst wahrscheinlich, dass eine so grosse Leitfähigkeit durch das Vorhandensein freier H^+ -Ionen bedingt ist. Oben wurde schon erwähnt, dass die Lösungen von $\text{Pt } 2 \text{ NH}_3 \text{ C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ auf Lackmus sauer reagieren. Vorläufige Versuche haben gezeigt, dass sich solche Lösungen mit Ätzalkalien titrieren lassen. Die kolorimetrische p_{H} -Bestimmung nach *Michaelis* (mit α -Dinitrophenol) ergab für $c = 0,001\text{-m.}$ und $t = 18^\circ$, $p_{\text{H}} = 3,1$, d. h. eine ziemlich stark saure Reaktion.

Die Zusammenfassung aller erhaltenen Resultate (das Vorhandensein der unveränderte Konfiguration der Salze der II. *Reiset'schen* Base, die Anwesenheit freier H^+ -Ionen, die Abwesenheit der $\text{C}_2\text{O}_4^{''}$ -Ionen) führt uns zu folgender Koordinationsformel:

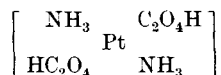


Somit stellt unser „trans-Oxalat“ in Wirklichkeit ein trans-Bioxalat dar, d. h. im Chlorid der II. *Reiset'schen* Base sind die beiden Chloratome durch HC_2O_4 -Reste ersetzt. Wir haben es hier mit einem sehr interessanten Fall zu tun, da der koordinativ gebundene saure Rest zur sekundären Dissoziation befähigt erscheint. Es ist hier nämlich möglich, den Einfluss der Bindung mit dem zweiwertigen Platinatom auf den Dissoziationsgrad der Gruppe HC_2O_4 näher zu verfolgen.

Über die Dissoziationsfähigkeit des freien Bioxalat-Ions (zweite Dissoziationsstufe der Oxalsäure) liegen Angaben von *J. M. Kolthoff* vor. Für die zweite Konstante der Oxalsäure wird von ihm der Wert $K = 4,9 \times 10^{-5}$ angegeben¹⁾.

Von diesem Wert ausgehend, lässt sich der p_H einer $C = 2 \times 10^{-3}$ entsprechenden Bioxalatlösung zu 3,5 berechnen²⁾. Der p_H der freien Oxalsäurelösung beträgt bei $C = 10^{-3}$ dagegen 2,9.

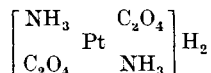
Somit nimmt die Komplexsäure



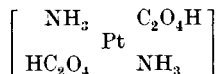
eine Mittelstellung ein: sie ist stärker als das freie $\text{HC}_2\text{O}_4'$ -Ion, doch aber etwas schwächer als die freie Oxalsäure. Nehmen wir in erster Annäherung an, dass die Komplexsäure wie eine einbasische Säure fungiert, so lässt sich deren erste Dissoziationskonstante zu $6,3 \times 10^{-4}$ berechnen³⁾.

Es ist also ersichtlich, dass durch die nichtionogene Bindung mit dem Atom des zweiwertigen Platins der Dissoziationsgrad des $\text{HC}_2\text{O}_4'$ -Ions etwas gesteigert wird.

Die beschriebene Komplexsäure könnte man auch durch die Formel



ausdrücken, d. h. annehmen, dass die C_2O_4 -Gruppe hier koordinativ einwertig ist und die Wasserstoffionen zum ganzen Komplex, nicht aber zu den im Komplex enthaltenen C_2O_4 -Gruppen, gehören. Da aber die Säure unvollkommen dissoziiert ist, muss man in jedem Fall einen Teil derselben in undissoziiertem Zustande annehmen, und der Bau dieses Anteils wird am wahrscheinlichsten durch die schon angeführte Formel



ausgedrückt.

Da die Säure zweibasisch ist, sollten in der Lösung folgende Gleichgewichte eintreten:

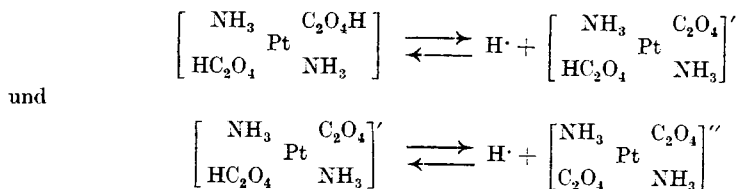
¹⁾ *J. M. Kolthoff*, Der Gebrauch von Farbindicatoren, Berlin (1926) S. 13.

²⁾ Die Rechnung wurde mittels der Gleichung:

$$[\text{H}^+] = -\frac{1}{2} K_{\text{HA}} + \sqrt{\frac{1}{4} K_{\text{HA}}^2 + K_{\text{HA}} C}$$

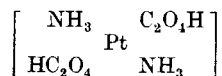
ausgeführt. Für C wurde 2×10^{-3} gesetzt, da eine solche Lösung der Lösung des zu prüfenden Komplexes an C_2O_4 -Gehalt äquivalent erscheint.

³⁾ Diese Annahme wird bis zu einem gewissen Grade durch die Leitfähigkeitsdaten gestützt.

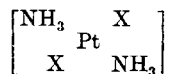


Auf den ersten Blick könnte es auffallen, dass ein Teil des Wasserstoffs ausserhalb der klassischen eckigen Klammern, der andere aber dagegen innerhalb der ersten Koordinationssphäre sich befinde. Diese Verhältnisse stehen indessen mit der *Werner'schen* Theorie keineswegs im Widerspruch.

Nichtionogen gebunden erscheint in diesem Falle das HC_2O_4 -Ion als ein ganzes. Der Unterschied zwischen



und anderen Salzen der II. *Reiset'schen* Base



besteht nur darin, dass $\text{HC}_2\text{O}_4'$ -Ion die Fähigkeit besitzt, unter Abspaltung von H^+ -Ionen sekundär zu dissoziieren. Dieser letzte Umstand wird von der Theorie von *Werner* nicht berücksichtigt. Die Angaben von *A. A. Grünberg* und *G. P. Faermann* zeigen, dass das beschriebene Verhalten des Bioxalat-Ions als ein Sonderfall einer allgemeinen Erscheinung, nämlich der Mobilisierung der Wasserstoffatome in den koordinativ gebundenen Molekeln zu betrachten ist¹⁾.

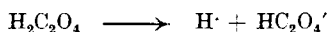
Gehen wir jetzt zur Betrachtung des stereochemischen Wertes der erhaltenen Resultate über, so muss vorerst hervorgehoben werden, dass, während im Oxalat der *Peyrone'schen* Reihe das Verhältnis $\text{C}_2\text{O}_4 : \text{Pt}$ gleich eins ist, das Oxalat der *Reiset'schen* Reihe zwei $\text{HC}_2\text{O}_4'$ -Reste auf 1 Platinatom enthält.

Die Zusammensetzung und die Eigenschaften des trans-Bioxalats sprechen überzeugend dafür, dass zwischen der Lagerung der sauren Gruppen in den Salzen von *Peyrone* und *Reiset* ein tiefgreifender funktioneller Unterschied besteht.

Im Salze von *Peyrone* werden beide saure Gruppen durch einen Oxalatrest, der zwei Koordinationsstellen einnimmt, ersetzt (Ringschluss), im Salze von *Reiset* führt die unter völlig denselben Bedingungen ausgeführte Einwirkung der Oxalsäure, wegen der Unmöglichkeit des Ringschlusses, zu einem ganz anderen Reaktionsmechanismus.

¹⁾ *A. A. Grünberg* und *G. P. Faermann*, Z. anorg. Ch. **193**, 193 (1930).

Aus stereochemischen Gründen wird hier die Oxalsäure zur Reaktion auf Kosten der Dissoziation nach dem Schema



gezwungen.

Es scheint mir, dass der sehr charakteristische Unterschied der beiden Reaktionsprodukte als ein schwerwiegendes Argument zugunsten der *Werner'schen* Anschauung, dass nämlich dem *Peyrone'schen* Salze die Konfiguration *cis*, dem *Reiset'schen* Salze dagegen die Konfiguration *trans* zukommt, anzusehen ist.

Die Einwirkung von Glykokoll auf die Salze von Peyrone und der II. Base von Reiset.

A. Das Salz von *Peyrone*.

Man kann Glykokoll sowohl auf das Nitrat, wie auch auf das Chlorid von *Peyrone* einwirken lassen. Ich verfuhr meist in folgender Weise: 0,3 g des $[\text{Pt } 2 \text{ NH}_3 \text{ Cl}_2]$ wurden in 10 cm³ Wasser suspendiert und mit einem bedeutenden Überschuss (ca. 0,2 g) von Glykokoll versetzt. Nach 15—20 Minuten langem Erwärmen im Wasserbade ist alles in Lösung gegangen. Beim Abkühlen wird jedoch ein geringer Teil des unveränderten Chlorids wieder ausgeschieden. Die Lösung ist schwach gelb gefärbt. Das unverändert ausgeschiedene Chlorid wurde abfiltriert und das Filtrat mit Kaliumtetrachloro-platoat versetzt. Es wird dadurch ein rosa-violettes, tafelförmig krystallisierendes Salz reichlich niedergeschlagen. Das Salz ist den Chloroplatoaten von *Cleve*, dem Habitus nach, sehr ähnlich.

Analyse des mit Wasser und Äthylalkohol ausgewaschenen und über Schwefelsäure getrockneten Salzes.

0,1125 g Subst. gaben 0,0688 g Pt

0,1139 g Subst. gaben nach dem Erwärmen mit Soda 0,0700 g AgCl

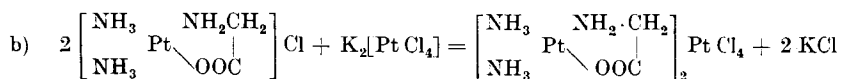
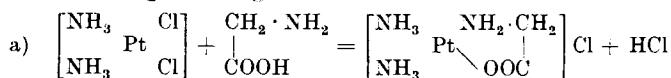
$[\text{Pt } 2 \text{ NH}_3 \text{ Cl}]_2\text{PtCl}_4$ Ber. Pt 61,94 Cl 14,89%

Gef. „ 62,05 „ 15,20%

Die Resultate zeigen zweifelsfrei, dass die Einwirkung von Glykokoll auf das Chlorid (bzw. das Nitrat) von *Peyrone* stereochemisch normal verläuft.

Die beiden Chloratome (oder die beiden Nitratreste) werden durch einen einzigen Glykokollrest ersetzt, wobei ein einen fünfgliedrigen Ring enthaltendes Salz vom Triammin-Typus gebildet wird.

Die Reaktionsgleichungen lauten:



Mittels der Zugabe von Alkohol zu der Lösung von $[\text{Pt } 2 \text{ NH}_3 \text{ Gl}] \text{Cl}$ lässt sich auch das Chlorid in fester Form ausscheiden. Doch wurde diese Verbindung nicht näher untersucht.

B. Das Salz der II. *Reiset'schen* Base.

Die Auflösung des II. Chlorids von *Reiset* in Glykokollösungen geht sehr langsam von statten. Deshalb ist es besser, die nach S. 460 dargestellte Nitratlösung als Ausgangsmaterial zu verwenden. Glykokoll wurde ebenso, wie im Falle des *Peyrone'schen* Salzes, in grossem Überschuss angewandt. Die Reaktion wurde folgendermassen ausgeführt:

0,3 g des *Reiset'schen* Chlorids wurden mittels 0,3 g Silbernitrat in das Nitrat verwandelt. Das Filtrat vom Silberchlorid wurde mit dem Glykokoll-Überschusse (0,2—0,3 g) unter Erwärmung auf dem Wasserbad behandelt. Ich muss gestehen, dass mir die Natur des Reaktionsprodukts von vornherein völlig unklar war. Es war nur zu erwarten, dass im vorliegenden Falle der Ringschluss infolge stereochemischer Hinderung ausgeschlossen sein wird. Unter den beschriebenen Bedingungen blieb das Reaktionsprodukt in Lösung. Die Zugabe von Kalium-tetrachloro-platoat resp. von Platonitratmethylchlorid rief keine einigermaßen beträchtlichen Niederschläge hervor. Wird aber die Lösung mit konz. Salzsäure versetzt, so wird sofort eine reichliche Menge schneeweisser Krystalle, die, der Form nach, schiefen Rhomben ähnlich sind, abgeschieden.

Aus 0,3 g des *Reiset'schen* Chlorids werden ca. 0,22 g dieses Salzes erhalten, was einer Ausbeute von 50% der Theorie (siehe die nachstehende Formel) entspricht.

Fügt man anstatt Salzsäure Bromwasserstoffsäure hinzu, so wird ein hellgelber krystallinischer Niederschlag erzielt.

Jodwasserstoffsäure ruft einen sehr schwerlöslichen, grünlichen krystallinischen Niederschlag hervor.

Sowohl die Löslichkeits-Verminderung, wie auch die Vertiefung des Farbentons in der Reihe Cl, Br, J erinnert an die entsprechenden Verhältnisse bei den Halogeniden des Silbers.

Mit Trijodwasserstoffsäure wird ein sehr schwerlöslicher schwarzer, graphitähnlicher Niederschlag erhalten.

Das mittels Salzsäure niedergeschlagene Salz wurde mit Wasser und Methylalkohol gewaschen und im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet. Beim Erhitzen bis auf 110° verliert die Substanz nichts an Gewicht.

0,0878 g Subst. gaben 0,0380 g Pt

0,0995 g Subst. gaben 0,0430 g Pt

0,1267 g Subst. gaben nach dem Erwärmen mit Soda 0,0802 g AgCl

Die Analysenergebnisse sind in bester Übereinstimmung mit der Annahme, dass das Salz die Zusammensetzung:



besitzt, also als das Produkt der Vereinigung des II. *Reiset'schen* Chlorids, in dem 2 Chloratome durch zwei Glykokollreste substituiert sind, mit zwei Chlorwasserstoffmolekeln aufzufassen ist.

Pt	2 NH ₃ · 2 H ₂ N · CH ₂ · COO · 2 HCl	Ber. Pt	43,36	Cl	15,75%
Gef. „		43,28;	43,22 „		15,66%

Die Konstitution dieses auf den ersten Blick sehr kompliziert zusammengesetzten Salzes wird durch folgende Versuche eindeutig aufgeklärt:

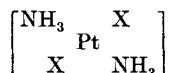
1. Beim Erhitzen der verdünnten wässrigen Lösung des zu prüfenden Salzes mit überschüssiger Salzsäure wird das zitronengelbe Chlorid der II. *Reiset'schen* Base gebildet, dessen Zusammensetzung und Konfiguration durch die Kontrollreaktion mit Thioharnstoff gesichert wurden.

0,0513 g Subst. gaben 0,0221 g Pt
 $[\text{Pt } 2 \text{ NH}_3 \cdot 2 \text{ CS}(\text{NH}_2)_2]\text{Cl}_2$ Ber. Pt 43,14 Gef. Pt 43,10%

2. Durch die Einwirkung von Thioharnstoff wird das für die trans-Verbindungen charakteristische gemischte Tetrammin $[\text{Pt } 2 \text{ NH}_3 \cdot 2 \text{ CS}(\text{NH}_2)_2]\text{Cl}_2$ erzeugt.

0,1012 g Subst. gaben 0,0436 g Pt
 $[\text{Pt } 2 \text{ NH}_3 \cdot 2 \text{ Cs}(\text{NH}_2)_2]\text{Cl}_2$ Ber. Pt 43,14 Gef. Pt 43,03%

Wir sehen also, dass in dem zu prüfenden Salze das unveränderte Skelett der Salze der II. *Reiset'schen* Base, d. h. die Gruppierung

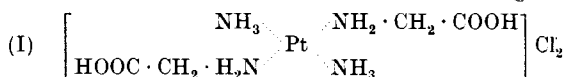


erhalten geblieben ist.

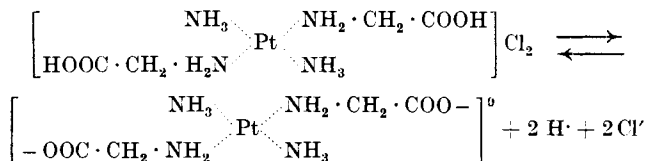
Die X-Stellen sind durch die Glykokollreste besetzt.

Der Glykokollrest kann aber auf zweierlei Weise mit dem zentralen Platinatom, nämlich entweder mittels der Amino- oder mittels der Carboxylgruppe, verbunden sein.

Im ersten Falle sollten wir mit der Verbindung

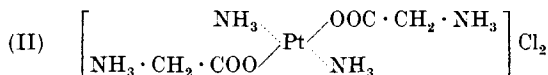


die in wässriger Lösung nach der Gleichung

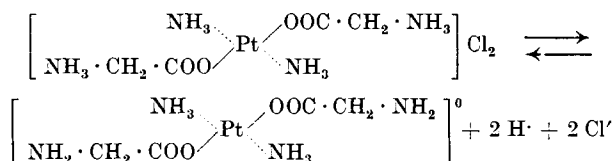


zu dissoziieren vermag, zu tun haben.

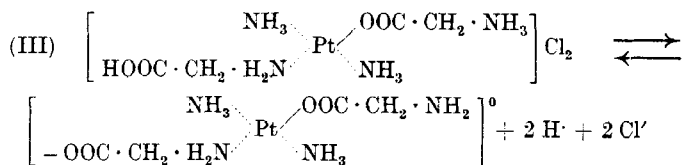
Im zweiten Falle aber hätten wir vor uns die Verbindung



deren Zerfallsgleichung folgendermassen geschrieben wird:



Endlich ist noch ein Fall denkbar, nämlich ein Glykokollrest kann mittels der NH_2 -Gruppe, der andere aber mittels der COO -Gruppe mit dem Platin verbunden sein. Dann hätten wir:



In allen drei Fällen sollte die wässrige Lösung der zu untersuchenden Verbindungen den Strom gut leiten und dabei eine ziemlich gut ausgeprägte saure Reaktion äussern.

Eine bei 25° ausgeführte Leitfähigkeitsbestimmung nach *Kohlrausch* ergab den Wert:

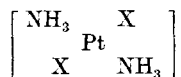
$$\mu_{1000} = 552 \text{ mho.}$$

Andererseits lässt sich der in derselben Weise, wie im Falle von $[\text{Pt } 2 \text{ NH}_3(\text{HC}_2\text{O}_4)_2]$ gemessene p_H der 0,001-m. Lösung des zu prüfenden Salzes zu 2,9 bestimmen.

Um die Frage nach der Bindungsweise der Glykokollreste endgültig zu entscheiden, wurden weiter folgende Versuche angestellt:

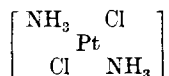
3. Einwirkung von Ammoniak.

Es ist bekannt, dass die sauren Reste in den Verbindungen vom Typus



sich leicht durch NH_3 ersetzen lassen¹⁾.

Andererseits geht der Ersatz der koordinativ gebundenen Aminmolekeln durch andere Amine oder Ammoniak nur sehr schwer vor sich. Deshalb konnte das Studium des Verhaltens des Glykokollabkömmlings der II. *Reiset*'schen Base gegen Ammoniak einige Aufschlüsse über die Bindungsweise des Glykokollrestes geben. Schon allein die Tatsache, dass $[\text{Pt } 2 \text{ NH}_3 2 \text{ Gl}]\text{Cl}_2$ nur beim längeren Erwärmen mit Salzsäure

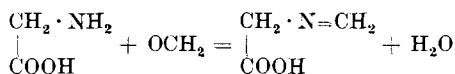


liefert, spricht zugunsten der Aminformel. Der Versuch hat gezeigt, dass die längere Einwirkung sowohl des verdünnten, wie auch des konz. Ammoniaks auf $[\text{Pt } 2 \text{ NH}_3 2 \text{ Gl}]\text{Cl}_2$ nicht zur Entstehung von

¹⁾ Eine einzige bisher bekannte Ausnahme von dieser Regelmässigkeit bilden die von *Tschugaeff* und *Kiltinowitsch* synthetisierten Verbindungen der Mononitro-triamminreihe der allgemeinen Formel $[\text{Pt } 3 \text{ NH}_3 \text{ NO}_2]\text{X}$. In diesen Verbindungen ist aber die letzte Nitrogruppe nicht nur durch NH_3 , sondern auch durch Cl nicht ersetzbar, so dass dieser Fall mit dem uns interessierenden nicht direkt vergleichbar erscheint.

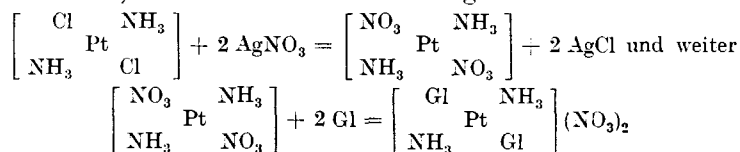
[Pt 4 NH₃]Cl₂ führt. Wird die mit Ammoniak behandelte Lösung mit Kalium-tetrachloro-platoat versetzt, so wird kein *Magnus*'sches Salz erhalten. Beim längeren Stehenlassen werden nur Spuren eines rötlich-weissen Niederschlages gebildet. Somit haben wir ein ernstes Argument zugunsten der Aminformel. Aber einen entscheidenden Beweis für die Richtigkeit der Aminformel bietet die Möglichkeit, obige Glykokollverbindung aus einer überschüssiges Formalin enthaltenden Lösung niederschlagen.

Es ist bekannt (darauf gründet sich sogar die sogenannte Formoltitration nach *Sörensen*), dass beim Zusammenbringen der Lösungen irgendeiner Aminosäure und Formalin eine Reaktion nach dem Typus:

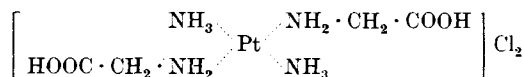


zustande kommt. Dabei wird also die Aminogruppe zerstört. Wäre in unserem Komplexe das Glykokoll mittels der Carboxylgruppe verbunden, so müsste die Aminogruppe frei bleiben und daher alle ihr eigenen charakteristischen Eigenschaften äussern.

So sollte sie, z. B. unter der Einwirkung der Säuren in den Ammoniumzustand übergehen, mit Formaldehyd aber in der eben skizzierten Weise reagieren. Es wurde folgender Versuch angestellt: der Glykokollabkömmling der II. *Reiset*'schen Base wurde in üblicher Weise, also nach den Gleichungen



dargestellt. Die [Pt 2 NH₃ 2 Gl](NO₃)₂ enthaltende Lösung wurde vor der Zugabe von Salzsäure mit einem grossen Überschuss von 40-proz. Formaldehydlösung versetzt. Nach starkem Umrühren (eventuell auch gelindem Erwärmen) wurde konz. Salzsäure hinzugefügt, was eine Abscheidung der unveränderten Verbindung [Pt 2 NH₃ 2 Gl]Cl₂ zur Folge hatte. Die in Gegenwart von Formaldehyd abgeschiedene Verbindung ist, allen Eigenschaften (Analyse, Krystallform) nach, mit dem ohne Formaldehyd dargestellten Präparate völlig identisch. Somit kann die Amin-Formel:

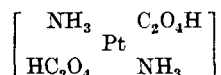


als experimentell bewiesen gelten¹⁾.

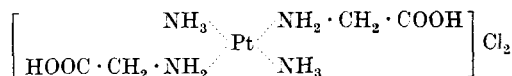
¹⁾ Die Tatsache der Verdrängung Glykokolls aus [Pt 2 NH₃ 2 Gl] Cl₂ mittels Thioharnstoff kann nicht als ein Argument gegen diese Auffassung dienen, da Thioharnstoff eine sehr grosse Tendenz zur Komplexbildung besitzt und auch andere verhältnismässig schwach gebundene Amine (z. B. Hydroxylamin) unter denselben Bedingungen zu verdrängen vermag.

Die Tatsache aber, dass die 0,001-m. wässrige Lösung von $[\text{Pt } 2 \text{ NH}_3 \cdot 2 \text{ Gl}]\text{Cl}_2$ ein $p_{\text{H}} = 2,9$ besitzt, ist als eine experimentelle Stütze der von *Bjerrum* vorgeschlagenen Theorie der Aminosäuren anzusehen¹⁾. *Bjerrum* glaubt, dass die sauren und basischen Eigenschaften der Aminosäuren viel stärker sind, als von der klassischen Theorie angenommen wurde. Nach *Bjerrum* betragen die Dissoziationskonstanten K_{S} und K_{B} von Glykokoll $10^{-2,33}$ und $10^{-4,15}$, und nicht $10^{-9,75}$ und $10^{-11,57}$, wie es sich aus den älteren Angaben berechnen lässt.

In unserem Falle, wo die basische Funktion der Aminosäure durch das Vorhandensein der koordinativen Bindung paralyisiert erscheint, sind wir imstande K_{S} direkt zu bestimmen. Selbstverständlich kann hier, durch den Einfluss des Zentralatoms und anderer Liganden hervorgerufen eine Änderung der natürlichen Grösse von K_{S} des Glykokolls stattfinden, doch kann diese Änderung nicht allzu gross sein. Sie muss jedenfalls von derselben Grössenordnung sein, wie die Änderung des Dissoziationsgrades von $\text{HC}_2\text{O}_4'$, die infolge des Eintritts in die innere Koordinationssphäre des oben beschriebenen Komplexes



stattfindet, d. h. sie kann einige Dezimalen des p_{H} betragen. Daher soll die direkt gemessene Dissoziationskonstante K_{S} der Komplexsäure



von derselben Grössenordnung sein, wie die K_{S} des Glykokolls. Dagegen unterscheiden sich die K_{S} des Glykokolls nach der klassischen Theorie und nach der neuen Theorie von *Bjerrum* um das $10^{7,42}$ -fache!

Der von uns direkt gemessene Wert $p_{\text{H}} = 2,9$ entspricht der Theorie von *Bjerrum*.

Mittels der Gleichung:

$$[\text{H}^+] = -\frac{1}{2} K_{\text{HA}} + \sqrt{\frac{K_{\text{HA}}^2}{4} + K_{\text{HA}} C}$$

wo K_{HA} die Dissoziationskonstante des Glykokolls als Säure, C die molare Konzentration bedeutet, finden wir für den Fall von Glykokoll ($C = 2 \times 10^{-3}$):

a) $p_{\text{H}} = 6,08$ (nach *Winkelblech*²⁾)

b) $p_{\text{H}} = 2,82$ (nach *Bjerrum*)

¹⁾ N. *Bjerrum*, Z. physikal. Ch. **104**, 147 (1923).

²⁾ *Winkelblech*, Z. physikal. Ch. **36**, 546 (1901).

Die hier erwähnten Verhältnisse werden in einer nachfolgenden Abhandlung an der Hand eines grösseren experimentellen Materials näher erörtert.

Die beschriebenen Versuche zeigen in sehr anschaulicher Weise, dass sich die beiden Isomeren dem Glykokoll gegenüber ebenso stereochemisch charakteristisch verhalten, wie gegenüber der Oxalsäure. Das eigenartige Verhalten der Abkömmlinge der II. *Reiset*'schen Base zeigt in beiden Fällen die Unmöglichkeit, beide saure Reste mittels eines koordinativ-zweiwertigen Liganden zu ersetzen, und diese Unmöglichkeit ist gerade mit den *Werner*'schen Formeln in bestem Einklange. Die neu beschriebenen Reaktionen scheinen dabei viel charakteristischer zu sein, als die bekannte Einwirkung von Äthylendiamin. Während die letztgenannte Einwirkung im Falle des Chlorids von *Peyrone* zu einem wohl definierten Produkte führt, wird beim Chlorid der II. *Reiset*'schen Base gar keine Wirkung beobachtet, was einigermassen hypothetisch mit der Unmöglichkeit die trans-Stellung einzunehmen, verbunden wird. In den neu beschriebenen Reaktionen findet die Einwirkung sowohl beim cis-, wie auch beim trans-Isomeren statt, wobei die Reaktionsprodukte stereochemisch in hohem Grade charakteristisch erscheinen. Bleibt somit die allgemeinere Frage über die Einheit der Konfiguration bei allen Typen der Platosalze offen, so sprechen doch die angeführten Reaktionen für die Stichhaltigkeit der von *Werner* vorgeschlagenen Verteilung der beiden theoretisch möglichen Stereoformeln auf die isomeren Platosalze vom Typus $[\text{Pt } 2 \text{ A X}_2]$. Ich möchte noch hinzufügen, dass der beschriebene starke Unterschied der cis- und trans-Stellung zweier koordinierter Gruppen als ein neues Argument zugunsten der planen Konfiguration anzusehen ist. Hätten wir es mit dem von mir hervorgehobenen pyramidalen Schema zu tun, so sollte der Eigenschaftsunterschied der cis- und trans-Isomeren $[\text{Pt } 2 \text{ A X}_2]$ (bei gleichem X) mit dem Eigenschaftsunterschiede der einzelnen Vertreter der cis- und trans-Reihe untereinander vergleichbar sein.

Ich halte es für eine angenehme Pflicht, der Wissenschaftlichen Kommission des Komitees für Chemisation für die materielle Unterstützung eines Teils dieser Untersuchung meinen besten Dank auszusprechen.

Leningrad, Platininstitut der Akademie der Wissenschaften der
U. d. S. S. R. 11. Dezember 1930.

Über ein basisches Aluminiumchlorid

von W. D. Treadwell

nach Versuchen von O. T. Lien.

(12. III. 31.)

Es ist bekannt, dass Aluminium in einer wesentlich geringeren Menge verdünnter Salzsäure klar gelöst werden kann, als dem chemischen Äquivalent des Metalles entspricht. An der Auflösung beteiligt sich demnach auch das Wasser unter Lieferung von Hydroxylionen. Hierbei müssen offenbar die Ionen von löslichen basischen Salzen entstehen oder es bilden sich kolloide Systeme des Aluminiumhydroxyds. Auf jeden Fall unterscheiden sich solche Lösungen des Aluminiumchlorids durch eine Reihe von charakteristischen Reaktionen vom normalen Aluminiumchlorid. Besonders charakteristisch ist die Bildung von körnigen Fällungen mit Alkalisalzen verschiedener Oxy Säuren, wie z. B. der Weinsäure. Mit Ammoniumoxalat entsteht ein krystallinischer Niederschlag, während das normale Aluminiumchlorid mit einem Überschuss von Ammoniumoxalat den löslichen Trioxalatokomplex bildet. Sehr deutlich unterscheidet sich solches basisches Chlorid vom normalen Aluminiumchlorid in seinem Verhalten gegen Lauge. Beim normalen Chlorid erfolgt die Neutralisation bis zum Hydroxyd, ohne dass bei der potentiometrischen Titration einzelne Stufen sichtbar werden. Die Titrationskurve gleicht der Neutralisationskurve einer starken Säure. Erst im alkalischen Gebiet, im Bereich von $p_H = 11$, folgt dann der flach verlaufende Aluminatsprung. Beim basischen Aluminiumchlorid dagegen verläuft die Neutralisation mit Lauge in zwei Etappen, die durch den Wendepunkt der Titrationskurve im Bereich von $p_H = 5$ scharf getrennt erscheinen. Im Gegensatz zum Verhalten des normalen Chlorids bleibt hingegen bei $p_H = 11$ der Aluminatsprung aus oder dann zeigt er sich nur ganz verschwommen. Alle diese Beobachtungen sprachen gegen das Vorhandensein kolloider Systeme und liessen daher die nähere Untersuchung nach stöchiometrischen Gesichtspunkten berechtigt erscheinen.

Um diese Verhältnisse genauer zu studieren, wurden in einer Reihe von Versuchen gewogene Proben von reinem Aluminium in einer unzureichenden Menge von Salzsäure gelöst. Die resultierende Chloridlösung wurde sodann potentiometrisch mit Lauge titriert.

Zur Auflösung der Aluminiumproben wurde zunächst genau 0,1-n. Salzsäure hergestellt und auf das sorgfältigste mit abgewogener

Soda kontrolliert. Die Titrationsen wurden im kohlendioxidf freien Stickstoffstrom unter Verwendung der Chinhydronelektrode als Indikator ausgeführt.

Sowohl bei der Titerstellung, als auch bei den folgenden Titrationen wurde besondere Sorgfalt auf die Reinigung des Stickstoffes verwendet, mit welchem der Luftsauerstoff aus dem Titrationsgefäß ferngehalten wurde. Zu dem Zweck wurde der angewandte Bombenstickstoff durch eine 1 m hohe Säule von *Franzen'scher* Hydrosulfitlösung (50 g KOH + 100 g Na₂S₂O₄ gelöst in 550 cm³ H₂O) geleitet. Der Absorptionsflüssigkeit wurden als Katalysator noch einige Gramme β -anthrachinonsulfosaures Natrium zugesetzt. Der Bombenstickstoff wurde durch den Boden eines *Schott'schen* Glasfiltertiegels in feinen Bläschen durch die Absorptionsflüssigkeit aufsteigen gelassen. Recht gute Dienste zur Absorption von Sauerstoff leistet auch ein Turm von ca. 60 cm Höhe, der mit amalgamierten Zinkschnitzeln und einer Lösung von Indigosulfosäure gefüllt ist. Durch Vermittlung der stets sich regenerierenden Küpe wird vorhandener Sauerstoff hinreichend vollständig aus indifferenten Gasen entfernt, um sie zum Rühren von luftempfindlichen Titrationsflüssigkeiten verwenden zu können.

Die Messung der Sondenpotentiale erfolgte durch Kompensation, mit einem Spiegelgalvanometer als Nullinstrument. Zur Kontrolle der Versuchsanordnung wurden ausserdem Puffergemische von $p_H = 5, 6$ und 7 gemessen. Sowohl für das Intervall $dp_H = 5-6$, als auch für $dp_H = 6-7$ wurde bei 24° C 59,5 Millivolt beobachtet, während die Berechnung nach der *Nernst'schen* Formel 59,4 Millivolt ergibt. Die Versuchsanordnung arbeitete also mit bemerkenswerter Genauigkeit.

Herstellung der Aluminiumchloridlösungen.

Reinster Aluminiumdraht wurde zu einem dünnen Band ausgewalzt und gereinigt. Hierauf wurde das Band in kurze Stücke zerschnitten, die gewünschte Probe genau abgewogen, und mit einem Tropfen von Quecksilber, der ebenfalls genau gewogen wurde, in einen kleinen Rundkolben mit eingeschliffenem Rückflusskühler gebracht. Nun wurden 50 cm³ der eingestellten 0,1-n. HCl zugefügt. Um eine rasche Auflösung des Aluminiums zu erzielen, ist es erforderlich, dass die Stücke dauernd mit dem Quecksilber in Berührung bleiben. Sie dürfen daher nicht zu dünn ausgewalzt werden, weil sonst einzelne Stückchen durch die Wasserstoffblasen an die Oberfläche gehoben werden, wo dann die weitere Auflösung nur langsam vonstatten geht.

In der Kälte erfolgt die Auflösung nur sehr langsam. Eine Probe, welche mit der nötigen Menge Aluminium zur Bildung des Trichlorids angesetzt worden war, brauchte zur Auflösung in der

Kälte ca. fünf Tage. In der Folge wurde daher die Auflösung der Proben auf dem siedenden Wasserbad vorgenommen, wobei sie sehr viel schneller vonstatten geht.

Es wurde nun eine Reihe von Proben angesetzt, in welchen stets 50 cm^3 0,1-n. HCl vorgelegt war und Zusätze von Aluminium gemacht wurden, die von 25 zu 25% anstiegen und schliesslich bis zu 500% des Betrages reichten, der zur Bildung des Trichlorids nötig gewesen wäre. Diese letzte Probe wurde in der Folge nicht weiter berücksichtigt, da die vollständige Auflösung des Metalls selbst nach 24-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbad noch nicht vollständig erfolgt war. Solange noch 1 Mol Salzsäure auf 1 Grammatom Aluminium angewandt wurde, einem Aluminiumüberschuss von 200% entsprechend, konnten klare Lösungen erhalten werden. Bei weiterer Steigerung des Aluminiumgehaltes wurden die Lösungen erst opaleszierend, dann deutlich trübe.

Um möglichst übereinstimmende Bedingungen bei der Auflösung des Aluminiums einzuhalten, wurde bei allen Proben tunlichst die gleiche Menge Quecksilber zugesetzt. Aus dem Zersetzungskolben wurde die Lösung jeweils durch ein Filter in das Titrationsgefäss gegossen, hierauf wurde mit 35 cm^3 Wasser nachgespült. Das auf dem Filter verbliebene Quecksilber wurde nach sorgfältigem Abspülen und Trocknen zurückgewogen, um feststellen zu können, ob die Auflösung des Aluminiums vollständig erfolgt war. Hierbei wurden jeweils Gewichtsverluste des Quecksilbers von 0,2—10 mg beobachtet, welche auf Verdampfung bei der Trocknung und auf spurenweise kolloide Zerstäubung in der Lösung zurückzuführen waren. Wenn trübe Lösungen vorlagen, wurde ausserdem das Filter verascht und gewogen.

Es liegt auf der Hand, dass die resultierenden Lösungen mit überschüssigem Aluminium labile Systeme darstellen, die einer Veränderung durch Alterung kolloider Bestandteile und durch hydrolytische Vorgänge an den Kationen unterworfen sind. Aus diesem Grunde wurde besonderer Wert darauf gelegt, dass die Lösungen stets mit derselben Menge Wasser (35 cm^3) in das Titrationsgefäss übergeführt wurden. Bei dieser Operation blieben natürlich kleine Mengen Waschwasser im Kolben und im Filter zurück, die sich im Maximum auf 1—2 cm^3 beliefen. Das Volumen der Titrationsflüssigkeit betrug somit 83—84 cm^3 .

In Tabelle I sind die angesetzten Aluminiumchloridlösungen zusammengestellt.

Die Aluminiumchloridlösungen wurden mit einer kohlenensäurefreien 0,26775-n. Lauge mit der Chinhydronelektrode titriert, wobei die Versuchsanordnung, welche bei der Titerstellung der 0,1-n. Salzsäure gedient hatte, zur Verwendung kam. Bevor das Äquivalent

Tabelle I.

No.	°/o Überschuss an Al	g Al in 50 cm ³ 0,1-n. HCl	g Hg		Nieder- schlag g Al ₂ O ₃	Bemerkungen	
			Vervendet	Verlust			
1	0	0,0451	0,3800			In der Kälte gelöst	Lösung klar
2	25	0,0565	0,3690			Auf dem Wasser- bad gelöst	
3	50	0,0677	0,4457	0,0068		"	"
4	75	0,0790	0,4028	0,0034		"	"
5	100	0,0903	0,3410	0,0097		"	"
6	125	0,1016	0,4378	0,0042		"	"
7	150	0,1129	0,4515	0,0072		"	"
8	175	0,1242	0,4217	0,0007		"	"
9	200	0,1355	0,3723	0,0066	0,0025	"	Lösung anfangs klar, nach längerem Stehen opaleszierend
10	225	0,1468	0,4684	0,0018	0,0029	Auf dem Wasser- bad gelöst	Lösung opaleszierend
11	250	0,1581	0,3990	0,0070	0,0028	"	"
12	275	0,1694	0,3670	0,0052	0,0040	"	Lösung trübe
13	300	0,1807	0,3621	0,0073	0,0045	"	"
14	350	0,2023	0,4130	0,0098	0,0049	"	"
15	400	0,2258	0,4155	0,0087	0,0067	"	"
16	450	0,2484	0,4761	0,0099	0,0102	"	"

an Lauge, welches der vorgelegten Salzsäure in der Chloridlösung entsprechen würde, zugesetzt war, zeigte sich in den Titrationskurven ein scharf markierter Potentialsprung. An diesem Punkt ist das gesamte Aluminium als basisches Salz gefällt. Bei weiterer Fortsetzung der Titration wird aber von dem Niederschlag weiterhin Lauge verbraucht, indem der Niederschlag des basischen Salzes von der zugesetzten Lauge in Hydroxyd übergeführt wird. Nachdem das Äquivalent der vorgelegten Salzsäure (50 cm^3 0,1-n.) an Lauge zugesetzt war, erreichte die Lösung Aciditäten im Bereich von $p_H = 9-9,5$. Die Titrationskurven zeigen am Wendepunkt sehr gleichmässig eine Steilheit von circa 10,9 Millivolt pro cm^3 0,1-n. Lauge. In Tabelle II sind die Ergebnisse der Titrationsen zusammengestellt. Zur Charakteristik der Titrationskurven ist die Acidität am Anfang derselben, in der Mitte d. h. bei maximaler Pufferung, und am Wendepunkt angeführt. Der Laugeverbrauch bis zum Wendepunkt, umgerechnet auf 0,1-n. NaOH, und das Verhältnis von Hydroxyl zu Chlor im Niederschlag bilden die letzten beiden Spalten der Tabelle. In der ersten Spalte ist die Menge Salzsäure in Molen angeführt, die auf 1 Grammatom Aluminium für die Auflösung zur Anwendung kam.

Tabelle II.

Titration der Aluminiumchloridlösungen.

No.	Mole HCl auf 1 Al in der Lösung	Titrationskurve			Laugever- brauch in cm^3 0,1-n. Lösung	OH : Cl im Nieder- schlag
		p_H am Anf.	p_H i. d. Mitte der Titration	p_H am Wende- punkt		
1	3,000	3,3	4,2	7,5	50	∞
2	2,390	3,9	4,5	5,3	40,8	5,77
3	2,000	4,0	4,1	5,2	38,0	5,14
4	1,705	3,7	4,1	5,0	35,6	5,10
5	1,495	3,8	4,1	5,1	33,4	5,02
6	1,339	4,1	4,2	5,0	31,0	4,92
7	1,196	4,0	4,2	5,1	29,2	5,00
8	1,087	4,0	4,3	5,2	27,3	5,06
9	1,000	4,0	4,3	5,2	25,0	5,00
10	0,918	4,1	4,3	5,0	21,7	4,8
11	0,852	3,9	4,3	5,0	23,3	5,6
12	0,796	4,3	4,4	4,8	22,1	5,7
13	0,747	3,8	4,1	4,8	21,9	6,2
14	0,666	4,1	4,4	5,1	17,7	6,0
15	0,598	4,3	4,5	5,1	21,4	6,8
16	0,544	4,0	4,4	4,8	18,0	7,6

Es zeigt sich nun mit aller wünschenswerten Schärfe, dass die sämtlichen Lösungen, welche 2 bis 1 Mol Salzsäure auf 1 Gramm-atom Aluminium enthalten (Bereich der klaren Lösungen), im Niederschlag das Verhältnis $\text{OH}:\text{Cl} = 5$ aufweisen. In den trüben Lösungen, die weniger als 1 Mol Salzsäure auf 1 Gramm-atom Aluminium enthielten, zeigt sich das Verhältnis $\text{OH}:\text{Cl}$ ziemlich stark variabel, mit der Tendenz, beträchtlich über 5 hinaus zu steigen. In der aluminiumreichsten Lösung wurde schliesslich $\text{OH}:\text{Cl} = 7,6$ erreicht. Bei der Berechnung der letzten Spalte der Tabelle konnte bei den trüben Lösungen das Aluminiumoxyd, welches vom Filter zurückgehalten wurde, in der Rechnung vernachlässigt werden, da sich gezeigt hatte, dass die Korrektur im ungünstigsten Falle die entsprechenden Verhältniszahlen um $\frac{1}{10}$ zu erhöhen vermag.

Tabelle III.

Titration von Lösung No. 9 mit 0,26775-n. NaOH.

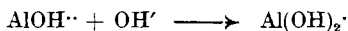
cm ³ Lauge zugesetzt	P _H	Milli- volt	$\frac{d\text{ MV}}{d\text{ cm}^3}$	cm ³ Lauge zugesetzt	P _H	Milli- volt	$\frac{d\text{ MV}}{d\text{ cm}^3}$
0	4,06	169,5		11,0	5,63	76	10
			10				8
0,5	4,14	164,5	3	11,5	5,69	72	10
1,0	4,17	163,0	3	12,0	5,77	67	6,6
1,5	4,19	161,5	3	12,5	5,83	63,7	8,4
2,0	4,21	160,5	2,8	13,0	5,90	59,5	7
3,0	4,25	157,7	1,7	13,5	5,96	56	8
4,0	4,28	156,0	2	14,0	6,03	52	10
5,0	4,32	154,0	4	14,5	6,11	47	13
6,0	4,38	150	4,5	15,0	6,32	40,5	23
7,0	4,46	145,5	7,5	15,5	6,41	29	38
8,0	4,58	138	14	16,0	6,73	10	53
8,5	4,70	131	23	16,5	7,18	— 16,5	56
9,0	4,89	119,5	48	17,0	7,61	— 42,5	58,6
9,5	5,30	95,5	16,6	17,5	8,11	— 71,8	58,4
10,0	5,44	87,2	12,4	18,0	8,58	— 101	44,5
10,5	5,54	81		19,0	9,34	— 145,5	

Der Verlauf der potentiometrischen Titration war bei allen Versuchen bemerkenswert gleichartig. In Tabelle III ist als Beispiel die Titration der aluminiumreichsten, klaren Lösung No. 9 mit der angewandten 0,26775-n. Natronlauge dargestellt¹⁾.

Das bemerkenswerte Ergebnis der Titrationsen besteht also darin, dass der erhaltene Niederschlag aus den klaren Lösungen genau 1 Cl auf 2 Al enthält. In den ursprünglichen Lösungen konnte, wie in einer folgenden Mitteilung noch genauer gezeigt werden soll, das gesamte Chlor titriert werden in einer vollkommen normalen Kurve, die keinerlei Abstufungen zeigte. Damit ist sehr wahrscheinlich gemacht, dass das Aluminium in der ursprünglichen Lösung als chlorfreie Hydroxokationen von der Formel $\text{AlOH}^{\cdot\cdot}$ bzw. $\text{Al}(\text{OH})_2^{\cdot}$ vorhanden sein muss²⁾. Auf den Zusatz der Lauge hin werden dann die Hydroxyde dieser Hydroxokationen gebildet, die nun glatt reagieren im Sinne der folgenden Gleichungen:

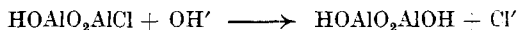


Erst nachdem das eine der $\text{Al}(\text{OH})_2^{\cdot}$ -Ionen in neutrales Hydroxyd übergeführt ist, vermag es unter Wasseraustritt mit dem zweiten Ion in Reaktion zu treten. Ferner:



worauf dann die obige Fällungsreaktion zustande kommt, bei der übrigens das Chlorion auch noch durch andere Anionen ersetzt werden kann.

Am Wendepunkt der Titrationskurve ist das Chlorid des dimeren Aluminiumkomplexes $\text{HOAlO}_2\text{AlCl}$ vollständig ausgefällt. Weiterer Laugezusatz wirkt nun im Sinne der Gleichung



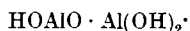
auf den Niederschlag ein. Diese Umsetzung ist beendet, wenn die Acidität der Lösung $\text{p}_\text{H} = 9\text{—}9,5$ erreicht hat. Rechnet man also den Laugeverbrauch vom Wendepunkt der Titrationskurve an bis zu der eben erwähnten Acidität als Mass für das aus dem basischen Salz verdrängte Chlorion, so findet man in der Tat, dass sich damit das Verhältnis $\frac{\text{Cl}}{\text{Al}} = 0,5$ ergibt, in dem Bereich der Lösungen, die 2 bis 1 Mol HCl auf 1 Al enthalten hatten. (Bereich der klaren Lösungen.) Damit ist auch ein Oxydhydrat des Aluminiums von ganz bestimmter Konstitution durch die elektrometrische Titration festgestellt.

Wird mehr Aluminium zur Auflösung durch die vorgelegte Salzsäure verwendet, als der Bildung von $\text{Al}(\text{OH})_2^{\cdot}$ entspricht, so ent-

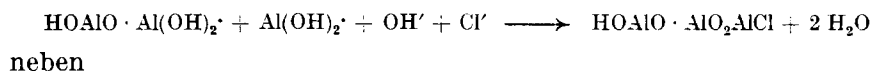
¹⁾ Die Existenz derartiger Titrationskurven wurde im W. S. 29/30 in orientierenden Versuchen mit A. Tallichet festgestellt.

²⁾ Vgl. hierzu *Mona Adolf* und *W. Pauli*, Koll. Z. **29**, 281 (1921).

stehen in den opaleszierenden und trüben Lösungen kolloiddisperse Hydrate des Aluminiums, deren Zustand nicht allein durch das Verhältnis von $\text{HCl} : \text{Al}$ im Ansatz, sondern auch wesentlich durch die Dauer und Höhe der Erhitzung beim Auflösen bedingt ist. In diesem Fall enthält die Lösung positiv geladene Kolloidteilchen, die etwa durch folgendes Symbol dargestellt werden können:



Mit der Lauge reagieren dieselben dann analog wie die freien Hydroxokationen



In Tabelle IV ist neben dem Laugeverbrauch der Titrationskurve bis zum Wendepunkt und dem weiteren Verbrauch bis zur Bildung des Hydroxyds ($p_{\text{H}} = 9-9,5$) das Verhältnis von $\text{OH} : \text{Cl}$ am Wendepunkt und das aus dem weiteren Laugeverbrauch resultierende Verhältnis von $\text{Cl} : \text{Al}$ im Niederschlag des basischen Salzes angeführt.

Tabelle IV.

No.	Laugeverbrauch bis zum Wendepunkt in cm^3 0,1-n. Lsg.	Laugeverbrauch nach dem Wendepunkt bis $p_{\text{H}} = 9-9,5$	$\frac{\text{OH}}{\text{Cl}}$	$\frac{\text{Cl}}{\text{Al}}$
1	50	0	∞	0
2	40,8	9,2	5,78	0,44
3	38,0	12,0	5,14	0,49
4	35,6	14,4	5,10	0,48
5	33,3	16,7	5,10	0,50
6	31,0	19,0	4,92	0,50
7	29,2	20,8	5,00	0,49
8	27,3	22,7	5,06	0,49
9	25,0	25,0	5,00	0,50
10	21,7	28,3	4,8	0,52
11	23,3	26,7	5,6	0,46
12	22,1	27,9	5,7	0,44
13	21,9	28,1	6,2	0,42
14	17,7	32,3	6,0	0,43
15	21,4	28,6	6,8	0,34
16	18,0	32,0	7,6	0,35

Der Formel des Niederschlages: $\text{HOAlO}_2\text{AlCl}$ entsprechend, geht dem Verhältnis $\text{OH} : \text{Cl} = 5$ das Verhältnis $\text{Cl} : \text{Al} = 0,5$

parallel, welches aus dem Laugeverbrauch nach dem Wendepunkt der Titrationskurve bis zur Acidität $p_H = 9-9,5$ resultiert.

Die Reaktionsfolgen, welche bei der Neutralisation der Hydroxokationen des Aluminiums beschrieben worden sind, dürften auch noch bei anderen Hydroxosalzen ihre Analoga besitzen. Das Studium solcher Hydrate dürfte daher über den speziellen Fall hinaus Interesse beanspruchen. Wir sind damit beschäftigt, die Herstellung und die Eigenschaften von Hydraten bestimmter Konstitution auf dem eingeschlagenen Wege weiter zu studieren.

Laboratorium für anorganische und analytische Chemie der
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

Constitution de la pukatéine et de la lauréline ¹⁾

par G. Barger et A. Girardet.

(23. III. 31.)

INTRODUCTION.

B. C. Aston²⁾, ayant remarqué l'emploi thérapeutique fréquent par les Maoris d'une décoction de l'écorce du Pukatea, a cherché à en isoler les principes actifs. Il fit macérer l'écorce sèche dans l'alcool acidifié, puis distilla le dissolvant; il reprit le résidu à l'eau froide et précipita un alcaloïde, au bicarbonate de sodium; plus tard, il s'avisa que le chloroforme extrait deux alcaloïdes de la solution acide, la pukatéine $C_{17}H_{17}O_3N$, cristallisant dans l'alcool, et la lauréline $C_{19}H_{21}O_3N$, amorphe, mais donnant des sels bien cristallisés avec les acides minéraux. En alcalinisant les eaux-mères, qu'il supposait privées des alcaloïdes susmentionnés, il obtint un troisième alcaloïde, la laurépukine, $C_{16}H_{19}O_3N$, qu'il n'a pas pu cristalliser.

Il observa quelques réactions de coloration de la pukatéine, entre autres la couleur verte des solutions alcalines de l'alcaloïde en présence de l'oxygène de l'air, passant au rose dans l'éther, après acidification.

Il en prépara les sels monosodique et monopotassique, et ne put déceler ni de groupes méthoxyles, ni de noyau de pyridine ou de quinoléine.

L'action physiologique de l'alcaloïde serait analogue à celle de la strychnine, mais de plus courte durée; la paralysie des centres respiratoires provoque la mort³⁾.

¹⁾ Thèse Lausanne 1930.

²⁾ Soc. **97**, 1381 (1910).

³⁾ A notre avis, les convulsions devraient être comparées plutôt à celles provoquées par la morphine, et surtout par la laurotétanine, de constitution analogue.

parallel, welches aus dem Laugeverbrauch nach dem Wendepunkt der Titrationskurve bis zur Acidität $p_H = 9-9,5$ resultiert.

Die Reaktionsfolgen, welche bei der Neutralisation der Hydroxokationen des Aluminiums beschrieben worden sind, dürften auch noch bei anderen Hydroxosalzen ihre Analoga besitzen. Das Studium solcher Hydrate dürfte daher über den speziellen Fall hinaus Interesse beanspruchen. Wir sind damit beschäftigt, die Herstellung und die Eigenschaften von Hydraten bestimmter Konstitution auf dem eingeschlagenen Wege weiter zu studieren.

Laboratorium für anorganische und analytische Chemie der
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

Constitution de la pukatéine et de la lauréline ¹⁾

par G. Barger et A. Girardet.

(23. III. 31.)

INTRODUCTION.

B. C. Aston²⁾, ayant remarqué l'emploi thérapeutique fréquent par les Maoris d'une décoction de l'écorce du Pukatea, a cherché à en isoler les principes actifs. Il fit macérer l'écorce sèche dans l'alcool acidifié, puis distilla le dissolvant; il reprit le résidu à l'eau froide et précipita un alcaloïde, au bicarbonate de sodium; plus tard, il s'avisa que le chloroforme extrait deux alcaloïdes de la solution acide, la pukatéine $C_{17}H_{17}O_3N$, cristallisant dans l'alcool, et la lauréline $C_{19}H_{21}O_3N$, amorphe, mais donnant des sels bien cristallisés avec les acides minéraux. En alcalinisant les eaux-mères, qu'il supposait privées des alcaloïdes susmentionnés, il obtint un troisième alcaloïde, la laurépukine, $C_{16}H_{19}O_3N$, qu'il n'a pas pu cristalliser.

Il observa quelques réactions de coloration de la pukatéine, entre autres la couleur verte des solutions alcalines de l'alcaloïde en présence de l'oxygène de l'air, passant au rose dans l'éther, après acidification.

Il en prépara les sels monosodique et monopotassique, et ne put déceler ni de groupes méthoxyles, ni de noyau de pyridine ou de quinoléine.

L'action physiologique de l'alcaloïde serait analogue à celle de la strychnine, mais de plus courte durée; la paralysie des centres respiratoires provoque la mort³⁾.

¹⁾ Thèse Lausanne 1930.

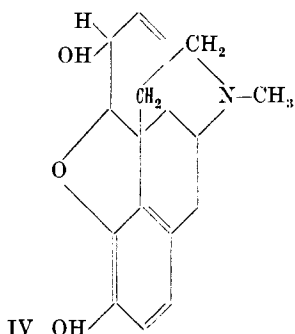
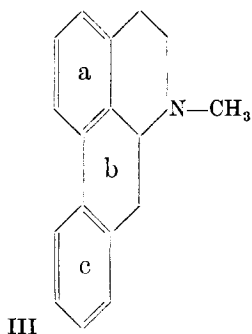
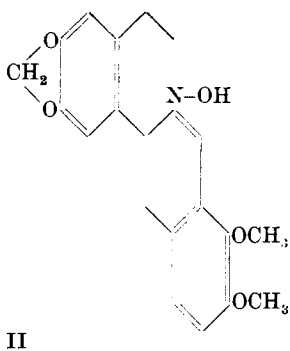
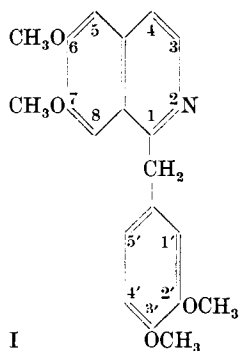
²⁾ Soc. **97**, 1381 (1910).

³⁾ A notre avis, les convulsions devraient être comparées plutôt à celles provoquées par la morphine, et surtout par la laurotétanine, de constitution analogue.

PARTIE THÉORIQUE.

Le Pukatea — *Laurelia Novae-Zelandiae* — est un des arbres typiques des forêts humides de l'île septentrionale de la Nouvelle-Zélande. Le tronc atteint 6—9 mètres de circonférence, et la frondaison peut s'élever à une cinquantaine de mètres au-dessus du sol. Les jeunes rameaux et les feuilles contiennent une huile essentielle.

Le *Laurelia* fait partie de la famille des Monimiacées, famille dont les représentants ne contiennent guère que des huiles essentielles, mais faisant partie du même ordre botanique que les Lauracées, Calycanthacées, Berbéridacées et Renonculacées, voisinant en outre avec la famille des Papavéracées, toutes familles extrêmement riches en alcaloïdes. Ceux-ci peuvent être classés en quatre types différents, quoique théoriquement ils puissent être considérés comme provenant d'un même corps. Ce sont celui de la papavérine (I) ou 1-benzyle-isoquinoléine, de la berbérine (II) obtenu par condensation du C₁ de la papavérine avec l'azote, par l'intermédiaire d'aldéhyde formique, des phénanthripyridines (III), obtenues par soudure du C₁, ou du C₅, avec le C₈, et enfin le groupe de la morphine (IV), où nous voyons une chaîne azotée reliée au C₁₃ d'un noyau de phénanthrène partiellement hydrogéné.



L'un de nous (*G. B.*)¹⁾ ayant établi la formule de la laurétanine, extraite d'une Lauracée, s'avisa que la pukatéine devait avoir un squelette analogue. Comme *Aston* avait renoncé à poursuivre ses recherches sur cet alcaloïde, il eut la grande amabilité de nous faire parvenir une certaine quantité d'écorce de *Laurelia*, envoi dont nous lui sommes très reconnaissants.

Il fallut apporter quelques modifications à la méthode d'extraction employée par *Aston*, de façon à améliorer le rendement en lauréline et laurépukine. Nous avons en outre pu démontrer que la laurépukine n'est pas un troisième alcaloïde, mais un mélange des deux premiers.

Par contre, nous avons isolé un troisième alcaloïde cristallin, $C_{18}H_{17}O_4N$ qui ne peut en aucune façon être considéré comme l'équivalent de la laurépukine *Aston*; en effet, à l'encontre de celle-ci, il est insoluble dans le benzène et peut être extrait d'une solution acétique par le chloroforme. Pour ne pas encombrer la littérature, nous proposons cependant de garder le nom de laurépukine pour le nouvel alcaloïde, vu l'étymologie heureuse du mot.

La formule de la pukatéine doit être modifiée en $C_{18}H_{17}O_3N$ et celle de la lauréline en $C_{19}H_{19}O_3N$. Après de multiples efforts, il nous a été possible de cristalliser la lauréline.

Considérons tout d'abord la formule de ces deux alcaloïdes. Chacun d'eux possède un groupe méthyle-imino et un groupe méthylène-dioxy; en outre, la pukatéine possède un hydroxyle phénolique, tandis que la lauréline en porte un semblable méthylé. Cette dernière paraissait donc être l'éther monométhylque de la première. Pour nous en assurer, nous avons préparé cet éther méthylque (méthyle-pukatéine); il cristallise dans le même système que la lauréline, mais beaucoup plus aisément. Tandis que la pukatéine est très stable en solution neutre, son éther méthylque, fait remarquable, se décompose assez rapidement, moins rapidement cependant que la lauréline, qui même en solution éthérée se décompose en quelques heures.

La rotation spécifique des deux bases est bien différente: méthyle-pukatéine -261° , lauréline -99° dans l'alcool absolu.

Tandis que les sels de la lauréline avec les acides forts sont à peine solubles à 1% dans l'eau bouillante, ceux du dérivé de la pukatéine le sont bien davantage.

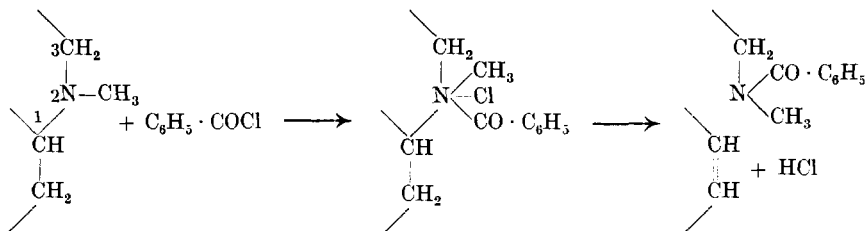
Signalons en outre que le point de fusion des deux corps n'est pas identique, mais que le point de fusion mixte n'est pas concluant.

Nous sommes donc forcés d'adopter une formule différente pour chacun des deux corps.

En acétylant la pukatéine à 100° , on obtient un dérivé encore basique, isolé comme iodométhylate. Si par contre on effectue la

¹⁾ Soc. 115, 2919 (1928).

même opération dans l'anhydride bouillant, ou si l'on benzoyle à l'ébullition, les deux alcaloïdes donnent un dérivé non basique, optiquement inactif, que nous n'avons pu cristalliser. Il s'agit évidemment d'un cas analogue à celui de la bulbocapnine¹⁾; la substance a additionné à l'azote une molécule du réactif; il y a aussitôt rupture de la chaîne entre l'azote et le carbone asymétrique avec perte subséquente d'une molécule d'acide.



En traitant l'un quelconque des alcaloïdes par le chlorocarbonate d'éthyle à 0°, on obtient de même un dérivé optiquement inactif. Tous deux sont donc des dérivés de la tétrahydro-isoquinoléine dont le C₁ est optiquement actif²⁾.

On peut saponifier le groupe méthylène-dioxy, soit en employant l'acide sulfurique à 40%, soit en chauffant deux heures en tube scellé, en présence de potasse alcoolique. Dans ce dernier cas seulement, le groupe méthoxyle de la lauréline est saponifié lui aussi. Traitée suivant la première méthode, la pukatéine donne la réaction de la pyrocatechine avec le chlorure de fer (III); les deux substituants sont donc dans deux noyaux benzéniques différents: le même fait peut être observé en employant la seconde méthode d'hydrolyse pour la lauréline; cependant, lorsqu'on hydrolyse celle-ci en solution acide, le chlorure de fer (III) donne une coloration violette (!)

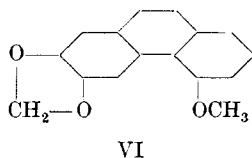
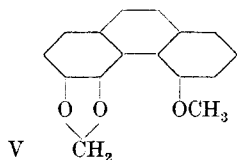
La dégradation de ces alcaloïdes selon la méthode de *Hofmann* n'offre que quelques difficultés d'ordre technique. La première étape procède normalement dans le cas de la lauréline: on obtient une méthine optiquement inactive, de même que lorsqu'on effectue cette opération sur les alcaloïdes substitués en 2, 3, 5, 6 du type de la glaucine. Par contre, on obtient toujours deux méthines à partir de la méthyle-pukatéine: une méthine encore optiquement active, et une autre qui ne l'est plus: en ceci, la méthyle-pukatéine se comporte comme les alcaloïdes substitués en 3, 4, 5, 6 du type de la corytubérine.

Chacune des méthines, transformée en chlorométhylate et chauffée pendant quelques instants en solution fortement alcaline, perd une molécule de triméthyle-amine et donne un dérivé du phénan-

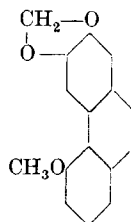
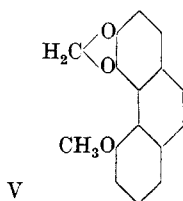
¹⁾ Arch. Pharm. **249**, 625 (1911).

²⁾ Arch. Pharm. **259**, 146 (1921).

thrène portant une chaîne vinylo. Tous deux peuvent être oxydés en solution dans l'acétone avec du permanganate en poudre; par distillation du dérivé carboxylé ainsi obtenu, il se forme un phénanthrène substitué. Les résultats obtenus par oxydation de la pukatéine (voir plus loin) nous permettent d'assigner à ce dérivé une des deux formules ci-dessous. La synthèse de V a échoué, vu l'impossibilité de décarboxyler le dérivé portant un carboxyle en position 9. Le dérivé VI est différent de celui obtenu à partir de la méthyle-pukatéine.



ou bien



Diverses oxydations tentées, soit avec l'acétate mercurique, soit avec l'iode en solution alcoolique semblent indiquer que deux atomes d'hydrogène ont été éliminés, mais dans chacun des cas, la réaction ne s'arrête pas là: il y a décomposition partielle des alcaloïdes et il est impossible d'isoler un dérivé cristallisé. Cependant la méthyle-pukatéine donne un dérivé jaune intense, que l'on peut réduire en solution acétique avec de la poudre de zinc. Le produit de réduction est identique à la méthyle-pukatéine. Il y a donc eu oxydation, puis réduction sans affecter le carbone optiquement actif. La pukatéine elle-même ne donne pas un dérivé semblable; la solution se colore en vert-foncé sous l'influence de l'iode (*Pellagri*)¹⁾ et il y a décomposition.

Toutes les observations citées plus haut nous permettent de supposer que le squelette de ces alcaloïdes est une phénanthripyridine.

Pour prouver de façon péremptoire la présence du noyau de phénanthrène, nous avons oxydé à chaud, chacun des alcaloïdes, scindés entre l'azote et le carbone optiquement actif, avec l'acide nitrique concentré. Tous deux ont donné le même acide benzène-tétracarbone 1, 2, 3, 4 que *Warnat*²⁾ a préparé à partir de la boldine, *Späth*³⁾ à partir de la thébaine et de la bulbocapnine et que

¹⁾ Arch. Pharm. **249**, 599 (1911).

²⁾ B. **58**, 2758 1925).

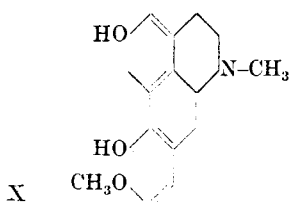
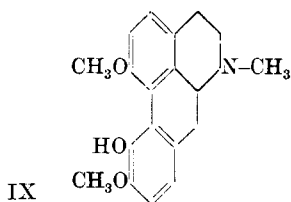
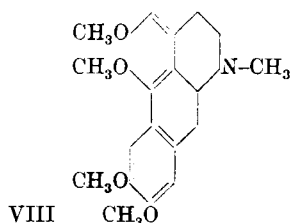
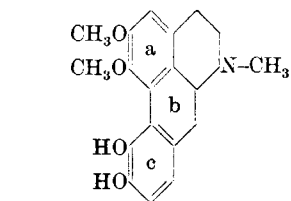
³⁾ B. **61**, 322 (1928).

nous-mêmes avons obtenu par traitement de la glaucine, tous corps dont le squelette est définitivement fixé.

Enfin, pour prouver la position respective des substituants, nous avons effectué différentes oxydations au permanganate, des alcaloïdes eux-mêmes et de certains de leurs dérivés.

Quelques considérations théoriques nous ont permis de prévoir les acides que nous pourrions obtenir:

Les formules brutes de nos deux alcaloïdes et ce que nous savons déjà sur leur constitution nous permettent d'éliminer de suite les types I, II et IV. Restent en présence le groupe de la corytubérine (VII) et de la glaucine (VIII), variantes des phénanthripyridines, ainsi que deux alcaloïdes un peu à part, dérivés peut-être du type de la morphine¹⁾, l'isothébaine (IX) et la morphothébaine (X). Ces différents sous-types ont absolument le même squelette; seuls le nombre et la position respective des substituants varient.



Selon *Gadamer*²⁾, la réaction de *Pellagri*, donnée par la bulbocapnine et autres alcaloïdes analogues, est due au fait que la position en para de l'hydroxyle phénolique est libre. La pukatéine, donne la réaction de *Pellagri* — de façon légèrement modifiée — mais non pas la lauréline, privée de son groupe méthoxyle. C'est donc dans la position respective de ces deux substituants que réside la différence entre ces deux alcaloïdes.

Dans le noyau *a* (VII), il n'y a que trois places libres: il ne peut donc pas s'y trouver l'hydroxyle de la pukatéine: en outre nous devons admettre, que le groupe méthylène-dioxy, comme dans tous les autres cas connus sauf un³⁾ se trouve en position 5, 6 (voir page 513). Le groupe méthoxyle ne peut donc être qu'en position 1 ou 4

¹⁾ Arch. Pharm. **252**, 228 (1914).

²⁾ Arch. Pharm. **249**, 509 (1911).

³⁾ Acta Phytochimica Vol. III, Part II.

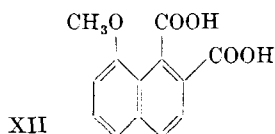
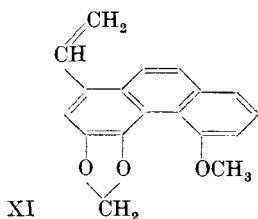
dans le noyau *c*; si le groupe méthylène-dioxy se trouvait en position 2,3, nous obtiendrions la réaction du pyrogallol avec le chlorure de fer(III) après saponification, et non pas celle de la pyrocatéchine.

Aucune phénanthripyridine connue ne porte de substituants en position 1, le groupe phénolique de la pukatéine sera donc en position 4; dans le cas de la lauréline, nous avons le choix entre la position 2 et 3 pour le groupe méthoxyle; seule la synthèse pourra nous renseigner définitivement; nous préférons cependant la position 3.

Par oxydation au permanganate en solution alcaline, le noyau *c* de la pukatéine, portant le groupe hydroxyle est destiné à être détruit le premier, puis le noyau azoté, entraînant la destruction du noyau central; il se forme l'acide 4,5-méthylène-dioxy-1,2,3-benzène-tricarbonique. On obtient cependant celui-ci en si petite quantité, que pour le purifier, il faut le sublimer dans le vide. Il y a perte d'une molécule de bioxyde de carbone et on obtient l'anhydride isohydrastique, caractérisé comme éthyle-imide.

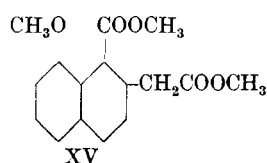
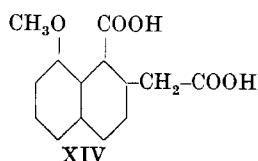
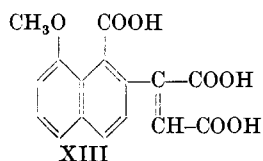
Un noyau méthoxyle étant plus résistant à l'oxydation qu'un noyau portant un groupe méthylène-dioxy, le noyau inférieur de la méthyle-pukatéine devait donner l'acide *o*-méthoxy-phtalique, et celui de la lauréline, le dérivé méta. Nous avons en effet pu isoler une certaine quantité des anhydrides correspondants aux acides ci-dessus mentionnés et en préparer les dérivés aniles. L'opération consiste en l'oxydation du noyau azoté en solution acide avec rupture simultanée du noyau central, puis en la destruction complète des noyaux *a* et *b* en solution alcaline.

Si, par contre, on oxyde le dérivé vinyle polymérisé XI dans la pyridine à 90°, avec du permanganate, il se forme un acide ayant deux carboxyles en position vicinale, ayant un équivalent de 125 et portant en outre un groupe méthoxyle. Nous considérons ce corps comme un α -méthoxy-7,8-dicarboxy-naphtalène (XII), type de dérivé qui n'a jamais, à notre avis, été obtenu à partir de dérivés du phénanthrène, mais dont la formation s'explique parfaitement par destruction du noyau *a*.

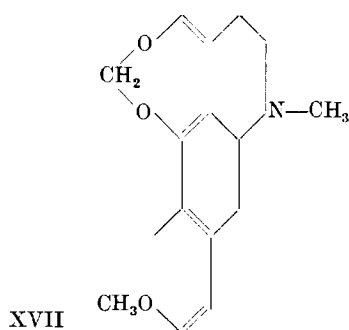
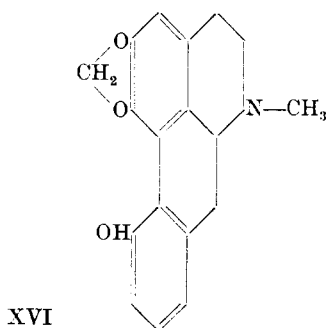


Si l'on distille dans le vide, on perd un des deux carboxyles vicinaux; il pourrait donc résulter soit le dérivé péri, soit le dérivé 1,7.

Le dérivé 1,8¹⁾ n'étant pas identique, nous avons synthétisé le dérivé 1,7 et son éther méthylique encore inconnu²⁾; aucun d'eux n'est cependant identique aux dérivés obtenus à partir de la méthyle-pukatéine. Nous avons alors sacrifié la presque totalité de ces dérivés pour une combustion; le dérivé d'oxydation, et le dérivé méthylé après distillation, donnent des résultats correspondant aux formules brutes $C_{16}H_{12}O_7$ et $C_{16}H_{16}O_5$. En outre ce dernier dérivé porte trois groupes méthoxyles; il apparaît ainsi comme très probable que le permanganate, outre qu'il a transformé la chaîne vinyle en carboxyle, a attaqué le noyau α là où il est substitué (affaibli) par le groupe méthylène-dioxy, de même que la phénanthrène-quinone donne l'acide diphénique, donnant ainsi le dérivé d'oxydation XIII. Celui-ci, par distillation perdrait du carbone et un carboxyle donnant le dérivé XIV qui est aisément transformé en XV au moyen de diazométhane.



Nous assignons donc les formules suivantes à la pukatéine XVI et à la lauréline XVII; les synthèses de ces deux alcaloïdes, entreprises dans notre laboratoire par *E. Schlittler*, sont presque achevées.



PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Méthodes d'extraction.

Nous avons a priori renoncé à effectuer une macération, comme l'a fait *Aston*, une opération de ce genre prenant beaucoup de temps, étant encombrante et, à notre avis, n'étant jamais complète. Nous avons donc percolé l'écorce finement pulvérisée avec de l'alcool à 70% additionné d'environ 0,5% d'acide acétique. Nous avons choisi l'alcool à 70% pour des raisons commerciales et parce que

¹⁾ Soc. 1928, 1500.

²⁾ Voir page 516.

nous avons remarqué que l'on obtenait ainsi une bien plus grande quantité de matières basiques, précipitant avec le réactif de *Mayer*.

Première méthode. L'alcool provenant de la percolation de 3,5 kg d'écorce est distillé dans le vide, au bain-marie à 40°. Le résidu acide est placé à la glacière, puis la solution brun-foncé est filtrée (5 litres). On extrait alors au chloroforme selon le procédé *Aston*; néanmoins, après 30 extractions successives, la solution aqueuse contient encore beaucoup de matières basiques; il y a en outre tendance à la formation d'une émulsion persistante, et le chloroforme est si fortement coloré qu'il est nécessaire de cristalliser l'alcaloïde un grand nombre de fois, avant de l'obtenir incolore.

Seconde méthode. Quelques essais préliminaires sur du matériel pur nous avaient appris que la pukatéine a un groupe phénolique. Supposant que la lauréline était complètement éthérifiée, nous fîmes un essai de séparation à la soude caustique et obtînmes en effet deux alcaloïdes différents, mais l'émulsion formée après chaque agitation était si persistante que nous y avons renoncé. La soude caustique semble en outre favoriser considérablement l'auto-oxydation des alcaloïdes. On observe le même phénomène si l'on cherche à extraire les deux alcaloïdes à la fois, en alcalinisant au carbonate de sodium seulement. En utilisant l'ammoniaque, le procédé est presque aussi pénible que l'extraction au chloroforme de la solution acétique.

Troisième méthode. Nous avons cherché à nous débarrasser préalablement des substances basiques noirâtres qui occasionnaient l'émulsion, par une précipitation fractionnée au tungstate de sodium. La solution aqueuse, acidifiée au congo à l'acide chlorhydrique, provenant de 4,3 kg. d'écorce est additionnée successivement de 400, 400, 1200, 1600 cm³ d'une solution à 5% de tungstate de sodium. Les deux premiers précipités, noirâtres, ne contiennent pratiquement pas d'alcaloïde; les deux derniers, jaune et rose respectivement, sont très volumineux, et il n'est ni facile, ni rémunérateur d'en extraire les alcaloïdes.

Chacune de ces méthodes étant laborieuse, nous dûmes utiliser une méthode de principe différent pour l'extraction du demiquintal d'écorce à notre disposition. Puisque on ne pouvait pas se débarrasser des matières basiques amorphes, cause de l'émulsion, il fallait extraire les alcaloïdes avec un dissolvant non miscible à l'eau dont le point d'ébullition soit assez rapproché de 100° pour qu'il soit possible de filtrer à la trompe les précipités et les émulsions. Le benzène semblait remplir ces conditions: en effet, les deux alcaloïdes y sont très solubles, tout au moins à l'état amorphe, en outre, les matières colorantes y sont à peine solubles.

Quatrième méthode. Sept percolateurs de zinc, contenant chacun 3,5 kg. d'écorce, sont épuisés en série de deux à l'alcool à 70% aci-

difié à l'acide acétique, jusqu'à disparition complète de la réaction de *Mayer* dans 10 cm³ de percolat (5 jours). On obtient ainsi 200 litres de percolat, les 50 derniers servant à rincer tous les percolateurs et étant employés pour la quantité d'écorce suivante. Après distillation de l'alcool au bain-marie dans le vide, on filtre le résidu après avoir placé le tout à la glacière pendant 12 heures. Le filtrat est rendu alcalin avec du carbonate de potassium (Solution S) et extrait avec $\frac{1}{3}$ de son volume de benzène. On filtre immédiatement à la trompe et extrait la solution aqueuse encore une fois avec du benzène. Celui-ci est utilisé pour la quantité de solution S suivante et ainsi de suite. Les filtres, avec leurs résidus sont séchés dans le vide et agités mécaniquement en présence de benzène. La solution benzénique des alcaloïdes est alors extraite avec de petites quantités d'acide acétique à 10 % (Solution A) (en tout 3400 cm³), qui s'empare de toute la pukatéine et d'un peu de lauréline. Enfin on agite le benzène avec une solution 2-n. d'acide chlorhydrique: il se forme un précipité (B) rouge de chlorhydrate de lauréline qui est récolté à la trompe: la solution chlorhydrique (C), fortement colorée en rouge (100 cm³) contient un peu de lauréline. La lauréline est donc une base beaucoup plus faible que la pukatéine.

On ajoute à la solution A une solution de 120 gr. de bromure de sodium dans 200 cm³ d'eau et abandonne à la glacière pendant 12 heures. Le précipité (D) de bromhydrate de lauréline est filtré; le filtrat, parfaitement incolore et entièrement privé de lauréline, est alcalinisé au carbonate de potassium et extrait deux fois à l'éther. Celui-ci est évaporé et le résidu repris par l'alcool pur; la pukatéine cristallise instantanément.

Le précipité foncé D est bouilli avec 150 cm³ d'eau qui ne dissout que les impuretés; on filtre à chaud et obtient le bromhydrate de lauréline à peu près pur. Le filtrat est ensuite mélangé à la solution C et à une solution aqueuse de B; on alcalinise et extrait à l'éther. Le résidu, repris par une petite quantité d'acide acétique est purifié comme précédemment.

La solution S, quoique épuisée au benzène, contient encore des produits basiques précipitant avec le réactif de *Mayer*, bien que la laurépukine d'*Aston* soit soluble dans ce dissolvant; il est en outre certain que seules la pukatéine et la lauréline ont été extraites par le benzène. La laurépukine n'existe donc pas.

Ne pouvant extraire ces matières basiques, nous avons abandonné la solution pendant 3 mois, après lesquels la réaction de *Mayer* avait presque totalement disparu. Il y a pourtant un troisième alcaloïde; celui-ci est relativement soluble dans une solution de carbonate de potassium, puisque la solution S a été filtrée à deux reprises; il peut en être extrait avec peine au chloroforme.

Après évaporation du dissolvant, on épuise le résidu à l'acétone qui laisse une poudre blanche cristalline, insoluble dans l'éther et le benzène, peu soluble dans les autres dissolvants ordinaires, mais très soluble dans le chloroforme.

Nous devons reconnaître que nous n'avions pas conservé les filtres avec leurs résidus, qui probablement portaient la majeure partie de ce nouvel alcaloïde.

Rendement des diverses méthodes d'extraction.

Méthode	Pukatéine	Lauréline	Lauré- pukine
Alcool 90%, bicarbonate	0,117% (<i>Aston</i>)	—	—
Alcool à brûler, chloroforme et solution acétique	0,085% (<i>Aston</i>)	Pas mentionné	Traces
Première méthode	0,117%	0,031%	—
Seconde méthode	0,086%	0,039%	—
Troisième méthode	0,116%	0,070%	—
Quatrième méthode	0,116%	0,099%	Indéter- miné
Quatrième méthode, après avoir con- servé la solution acétique pendant 100 jours	0,108%	0,032%	Indéter- miné
Quatrième méthode après avoir con- servé l'écorce sèche pendant 100 jours	0,117%	—	—

La pukatéine seule semble donc être stable dans l'écorce séchée; il n'est cependant nullement exclu que son pourcentage n'ait fortement diminué durant le séchage.

PUKATÉINE.

Cet alcaloïde, soluble dans les alcalis caustiques, cristallise avec une remarquable facilité. Il est très soluble dans le chloroforme, moins soluble dans les dissolvants hydroxylés, insoluble, ou presque, dans les autres. A l'état amorphe, il est très soluble dans l'éther, dans lequel il cristallise après quelques instants. Le point de fusion de la base est de 200° comme l'indique *Aston*, et ne change pas après distillation à 210°—215° sous 2 mm.

Formule brute.

Quoique les résultats analytiques publiés par *Aston* paraissent donner indubitablement raison à la formule $C_{17}H_{17}O_3N$, l'analyse de divers dérivés nous obligea à effectuer à nouveau une combustion de la base.

Pour l'analyse, la base a été séchée dans le vide à 110° en présence de pentoxyde de phosphore, de même que toutes les autres substances analysées dans la suite, sauf indication contraire. Les microanalyses de C, H et N ont été effectuées par le Dr. Ing. A. Schoeller, à Berlin.

4,907 mgr. subst. ont donné 13,130 mgr. CO₂ et 2,53 mgr. H₂O

C ₁₇ H ₁₇ O ₃ N	Calculé C	72,08	H	6,01%
C ₁₈ H ₁₇ O ₃ N	Calculé „	73,22	„	5,76%
	Trouvé „	72,98	„	5,73%

Réactions de coloration.

Acide sulfurique concentré:	à froid, orange, à chaud, rose, puis violet.
Acide nitrique concentré:	à froid, vermillon, à chaud, orange.
Réactif de Erdmann:	orange puis violet.
Réactif de Frøhde:	vert puis brun violet.
Réactif de Mandelin:	violet sale.

Sels. Tous les sels de la pukatéine, même le iodhydrate, étant relativement solubles, et ceux-ci n'offrant aucun intérêt particulier, nous avons renoncé à en préparer de nouveaux.

Groupe méthylène-dioxy. Si l'on dissout à 90° 20 mgr. de pukatéine dans une solution de 60 mgr. de phloroglucine dans 5 cm³ d'acide sulfurique à 40%, on obtient de suite une forte coloration rouge: cette réaction, mise au point pour les alcaloïdes par Gaebel¹⁾ ne permet cependant pas de doser le précipité formé après quelques instants; même en employant un excès considérable de phloroglucine, le précipité ne correspond guère qu'au tiers de la quantité attendue. Il y a donc condensation de l'aldéhyde formique libérée en quelque point vulnérable de la molécule, ou bien, comme il est possible de le prouver pour la lauréline, une partie seulement de l'alcaloïde est saponifiée par ce traitement.

L'atome d'azote. Il est impossible de préparer un dérivé nitrosé ou de démontrer la présence d'un atome d'azote primaire. Selon la méthode de Herzig et Meyer modifiée par Pregl²⁾, nous avons prouvé la présence d'un groupe méthylimino.

3,5 mgr. subst. ont donné 2,76 mgr. AgI

C ₁₇ H ₁₄ O ₃ NCH ₃	Calculé NCH ₃	9,83%
	Trouvé „	9,42%

Groupe hydroxyle phénolique. La pukatéine forme des sels avec les alcalis caustiques: la basicité du groupe phénolique est cependant faible, puisque la base précipite par ébullition de la solution du sel. En solution alcoolique neutre, le chlorure de fer(III) provoque une coloration violette.

¹⁾ Arch. Pharm. **248**, 226 (1910).

²⁾ Quantitative organic microanalysis, London 1924.

Méthylation du groupe phénolique.

Première méthode. L'addition d'une solution étherée de diazo-méthane à une solution étherée de pukatéine n'a aucun effet sur l'alcaloïde.

Seconde méthode. On dissout 1,0 gr. de pukatéine dans 100 cm³ d'alcool méthylique anhydre, ajoute 2 cm³ de nitroso-méthyle-uréthane et refroidit à 0°; on ajoute ensuite, goutte à goutte, une solution à 2% de méthylate de sodium. Après 3—5 heures on distille l'alcool, reprend par l'acide acétique dilué et sépare, à la soude caustique, la méthyle-pukatéine de la substance originelle. Le rendement est d'environ 50%. Pour extraire le dérivé quaternaire formé, on acidifie la solution aqueuse, ajoute un excès de iodure de potassium et extrait au chloroforme; par évaporation de la solution, on obtient de beaux cristaux de iodométhylate de méthyle-pukatéine, fondant à 238°.

Troisième méthode. On dissout 5 gr. de pukatéine dans 45 cm³ de chloroforme et ajoute 5 cm³ d'alcool méthylique anhydre puis 3 cm³ de nitroso-méthyle-uréthane et maintient à 0° pendant le reste de l'opération. On ajoute alors en deux fois, à 12 heures d'intervalle, 20 gouttes d'une solution à 25% de potasse caustique dans l'alcool méthylique. Puis on évapore le dissolvant, reprend par l'acide acétique dilué et extrait à l'éther, après avoir alcalinisé à la soude caustique. De cette façon, le rendement est quantitatif. On cristallise dans la ligroïne, puis dans l'alcool dilué; les cristaux tabulaires ont un angle tronqué et fondent à 137°.

Ce dérivé, très soluble dans les dissolvants organiques hydroxylés, ne se colore plus en vert à l'air, mais se décompose assez rapidement, avec formation de flocons bruns, insolubles dans l'éther, flocons qui rendent toute cristallisation subséquente très difficile.

Pouvoir rotatoire dans l'alcool absolu.

$$c = 2; \quad l = 0,5; \quad t = 15^{\circ}; \quad \alpha_D = -2,61^{\circ}; \quad [\alpha]_D = -261^b.$$

Réactions de coloration.

Acide sulfurique concentré:	Orange, puis mauve.
Acide nitrique concentré:	Brun-foncé.
Réactif de <i>Erdmann</i> ,	Vieux-rose, puis violet.
Réactif de <i>Froehde</i> ,	Vert, puis aussitôt bleu-violacé.
Réactif de <i>Mandelin</i> ,	Violet intense.

Nous donnons ici l'analyse du iodhydrate, parce qu'il est beaucoup plus aisé à obtenir incolore que la base elle-même.

4,19 mgr. subst. ont donné 2,24 mgr. AgI (*Zeisel*) et 2,01 mgr. AgI (*Herzig et Meyer*)

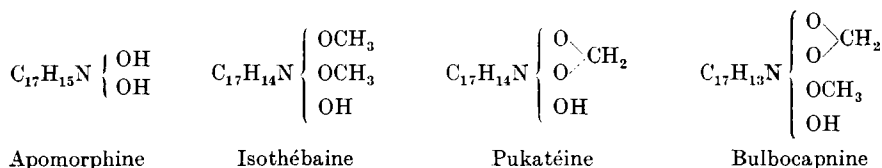
$C_{19}H_{20}O_3NI$	Calculé OCH_3	7,09	NCH_3	6,63%
Trouvé	„	6,18	„	6,33%

Le chlorhydrate et le bromhydrate cristallisent dans l'alcool additionné lentement d'éther. P. de f. 281° et 234° respectivement. Le tartrate, pratiquement insoluble dans l'alcool privé d'eau, cristallise en aiguilles extrêmement fines et fondant à 238°.

Pouvoir rotatoire dans l'alcool à 25%.

$$c = 0,792; l = 1; t = 15^{\circ}; \alpha_D = -1,37^{\circ} \text{ à } -1,38^{\circ}; [\alpha]_D = -173^{\circ} \text{ à } -174,3^{\circ}.$$

Les fonctions des trois atomes d'oxygène étant ainsi déterminées, la parenté de l'alcaloïde avec les dérivés des phénanthripyridines apparaît nette et bien définie.



Acétylation à 100°. Une solution de 300 mgr. de pukatéine dans 3 cm³ d'anhydride acétique et 6 gouttes de pyridine est chauffée dans l'eau bouillante pendant une heure. On décompose l'excès d'anhydride acétique avec 10 cm³ d'eau, alcalinise à la soude caustique et extrait l'huile surnageante à l'éther: on évapore celui-ci, reprend le résidu par l'acétone et ajoute du iodure de méthyle. L'O-acétyl-pukatéine se sépare en fines aiguilles incolores, fondant à 245°. Le rendement est quantitatif.

4,640 mgr. subst. ont donné 8,910 mgr. de CO₂ et 2,01 mgr. de H₂O

6,98 mgr. subst. ont donné 3,48 mgr. AgI

C ₂₁ H ₂₂ O ₄ NI	Calculé C 52,60	H 4,59	I 26,51%
	Trouvé „ 52,37	„ 4,84	„ 26,98%

Acétylation à l'ébullition. On chauffe à l'ébullition 100 mgr. de pukatéine dans 1 cm³ d'anhydride acétique pendant 30 minutes. La solution se colore fortement; on détruit l'anhydride acétique et extrait l'huile surnageante à l'éther. Cette substance ne cristallise pas; elle n'est plus basique, ni optiquement active; probablement diacétyl-des-pukatéine.

Benzoylation à l'ébullition. On procède de la même façon que pour l'acétylation; il n'est pas non plus possible de cristalliser la substance optiquement inactive, qui a perdu ses propriétés basiques.

Action du chlorocarbonate d'éthyle. Ce corps est considéré par Gadamer¹⁾ comme étant le réactif spécifique du noyau de tétrahydro-sinoquinoléine.

Mode opératoire: On dissout 1,0 gr. (1/300 mol.) de pukatéine dans 20 cm³ de chloroforme, ajoute quelques morceaux de glace, et par deux fois, à une heure d'intervalle, 2/300 mol. de chlorocarbonate d'éthyle et 3/300 mol. de soude caustique, en agitant constamment

¹⁾ Arch. Pharm. 259, 146 (1921).

le mélange. La solution chloroformée est alors extraite à l'acide chlorhydrique, qui ne s'empare d'aucune trace de substance basique. Tout l'alcaloïde a donc été attaqué à l'azote. On cristallise le résidu de la solution chloroformée dans l'acide acétique à 50 %. Les cristaux, d'éthyle-carbonate de des-pukatéine, légèrement colorés, fondent à 101°—103°.

4,548 mgr. subst. séchés à 80° ont donné 11,455 mgr. CO₂ et 2,25 mgr. H₂O

C ₂₁ H ₂₁ O ₅ N	Calculé C 68,66	H 5,72%
	Trouvé „ 68,68	„ 5,50%

Ayant opéré à froid, nous observons comme *Gadumer*, que l'hydroxyle phénolique n'a pas été étherifié.

Nous avons répété cette expérience avec le dérivé méthylé à l'hydroxyle: on obtient un sirop cristallisant très difficilement, même après distillation à 290° sous 15 mm. et dont les propriétés sont les mêmes que celles du dérivé de la pukatéine.

0,1455 gr. dissous dans 5 cm³ de chloroforme à 15° ne font pas dévier la lumière polarisée dans un tube de 0,5 dm.

Saponification du groupe méthylène-dioxy. Selon *Späth*¹⁾, on dissout 400 mgr. de pukatéine et 450 mgr. de phloroglucine dans 8 cm³ d'acide sulfurique à 40 %, porte à l'ébullition pendant quelques instants, puis maintient dans l'eau bouillante pendant 15 heures. Il se forme un volumineux précipité rouge; on dilue avec 3 volumes d'eau bouillante et filtre. Il n'est pas possible d'en préparer de dérivés insolubles. La solution neutralisée et additionnée de chlorure de fer(III) prend une coloration verte, identique à celle donnée par la pyrocatechine.

Nous avons en outre effectué une saponification en milieu alcalin²⁾. Pour cela, on chauffe en tube scellé, pendant deux heures à 180°, 200 mgr. de base avec 250 mgr. de potasse caustique en poudre et 2 cm³ d'alcool méthylique. On neutralise ensuite, en passant un courant de bioxyde de carbone et obtient un précipité blanc-grisâtre qui s'oxyde instantanément à l'air en violet-foncé.

*Oberlin*³⁾ a mis au point une troisième méthode qui ne nous a cependant pas donné de meilleurs résultats: on chauffe l'alcaloïde à 150° en présence d'un grand excès de chlorure d'aluminium en poudre. Dans ce cas encore, nous avons obtenu un corps donnant la réaction de la pyrocatechine, mais si instable à l'air, que nous avons renoncé à l'isoler.

Dégradation selon la méthode de Hofmann.

Vu les divers inconvénients présentés par la présence de l'hydroxyle phénolique, on emploie de préférence l'éther monométhylque.

¹⁾ B. 58, 2267 (1925).

²⁾ B. 54, 3071 (1921).

³⁾ Arch. Pharm. 265, 256 (1927).

Iodométhylate de la méthyle-pukatéine. — On dissout la méthyle-pukatéine dans l'acétone et ajoute une quantité suffisante de iodure de méthyle; il se sépare après quelques instants de beaux cristaux de iodométhylate, qui, si l'on a opéré à 30—35°, sont absolument purs. P. de f. 240—241°.

4,871 mgr. subst. ont donné 9,520 mgr. CO₂ et 2,15 mgr. H₂O

5,89 mgr. subst. ont donné 6,27 mgr. AgI.

C ₂₀ H ₂₂ O ₃ NI	Calculé C 53,21	H 4,88	N(CH ₃) ₂ 9,75%
	Trouvé „ 53,30	„ 4,90	„ 9,97%

Méthine de la méthyle-pukatéine. On dissout 4 gr. du iodométhylate de la méthyle-pukatéine dans environ 200 cm³ d'eau bouillante, ajoute 45 gr. de potasse caustique en bâtons et 25 cm³ d'alcool méthylique, puis on fait bouillir au réfrigérant à reflux pendant deux heures. A ce moment, toute la substance est décomposée, et la méthine huileuse flotte dans la soude caustique. On chauffe encore quelques instants sans le réfrigérant pour éliminer l'alcool, puis extrait à l'éther. On obtient par évaporation une huile instable à l'air qui possède une fluorescence verte.

Pouvoir rotatoire dans le chloroforme:

$c = 0,3592$, $l = 2$, $t = 15^\circ$, $\alpha_D = -1,70$, $[\alpha_D]^{15} = -236,6^\circ$.

Dans une autre expérience, nous avons observé une rotation de $-243,7^\circ$ et une autre fois de $-332,5^\circ$. Cette variation de la rotation provient de la présence de deux méthines, en quantités variables selon les conditions de l'expérience.

Iodométhylate de la méthine. On dissout la méthine brute dans l'acétone et ajoute du iodure de méthyle; il cristallise un iodométhylate optiquement inactif. P. de f. 272—274°. Celui-ci ne représente qu'une partie de la substance employée; après filtration et évaporation de la solution, on obtient une huile optiquement active; nous n'avons cependant pas pu en déterminer la rotation exacte, à cause de la forte coloration de la solution. Le produit cristallisé a donné la combustion suivante:

4,797 mgr. subst. ont donné 9,535 mgr. CO₂ et 2,24 mgr. H₂O

7,53 mgr. subst. ont donné 3,88 mgr. AgI

4,90 mgr. subst. ont donné 1,92 mgr. AgI (Zeisel) et 6,01 mgr. AgI (Herzig et Meyer)

C ₂₁ H ₂₄ O ₃ NI	Calculé C 54,19	H 5,16	I 27,32	OCH ₃ 6,66	N(CH ₃) ₂ 12,7%
	Trouvé „ 54,20	„ 5,19	„ 27,85	„ 5,18	„ 10,27%

Décomposition du iodométhylate de la méthine. Si l'on chauffe le iodométhylate de la méthyle-pukatéine en solution aqueuse ou alcoolique, de soude ou de potasse, cela durant même plusieurs heures, on n'observe qu'un très faible dégagement de triméthylamine. Pour obtenir un rendement quantitatif, on opère comme suit:

On dissout 2,7 gr. de ce corps dans 250 cm³ d'eau bouillante, et ajoute un excès de chlorure d'argent fraîchement précipité: on

maintient au bain-marie pendant quelques instants, puis on filtre et évapore à 50 cm³; on ajoute alors 10 gr. de potasse caustique en bâtons, et chauffe pendant 30 minutes en absorbant la triméthyle-amine dans 100 cm³ d'acide chlorhydrique 0,164-n. L'excédent d'acide est titré en retour avec 55,9 cm³ de soude caustique 0,195-n. La triméthyle-amine a donc neutralisé 55,0 cm³ d'acide 1-n. au lieu de 57,6 cm³, soit 95,5 %. Pour isoler ce gaz, nous avons concentré la solution neutre, décomposé dans un microappareil de *Kjeldahl*, absorbé la triméthyle-amine dans l'acide chlorhydrique et préparé les sels complexes de platine et d'or. Le dérivé vinyle, privé d'azote forme une huile lourde; on l'extrait au chloroforme qui laisse, par évaporation, un résidu de 1,71 gr. La solution a une fluorescence bleu-violacée. Le produit amorphe est dissout dans l'acétone purifié par cristallisation avec l'iodure de sodium, puis on oxyde au permanganate en poudre. L'opération une fois terminée, on dilue avec de l'eau, réduit l'oxyde de manganèse à l'anhydride sulfureux, évapore l'acétone et récolte le précipité incolore; celui-ci est purifié par dissolution dans l'ammoniaque et reprécipitation par un acide. On cristallise dans l'acétone aqueux. P. de f. 216—217°.

Le dérivé carboxylé est distillé sous 15 mm. (bain métallique à 265—275°). Il passe une huile jaune-or (82 mgr.) stable au permanganate en solution dans l'acétone; on dissout à chaud dans l'alcool absolu et ajoute une solution de 74 mgr. d'acide picrique dans l'alcool. Après quelques instants, on obtient de splendides aiguilles rouges. P. de f. 183—184°.

1,729 mgr. subst. ont donné 3,53 mgr. CO₂ et 0,46 mgr. H₂O

C ₁₆ H ₁₂ O ₃ · C ₆ H ₃ O ₇ N ₃	Calculé C 54,89	H 3,12%
Trouvé „	55,6	„ 2,96%

En séchant à 110°, il se produit un faible sublimé (d'acide picrique par suite de l'instabilité relative du picrate¹⁾)

Si l'on conserve le dérivé du vinyle-phénanthrène pendant quelque temps, le produit se polymérise, et n'est alors plus soluble que dans la pyridine et le chloroforme.

OXYDATIONS.

Oxydation à l'iode en solution alcoolique.

Suivant les indications de *Schmidt*¹⁾, nous avons tout d'abord oxydé la pukatéine; cependant, à peine l'addition d'iode a-t-elle commencé, que la solution se colore en vert-foncé; il est donc très probable que l'iode attaque le noyau portant le groupe hydroxyle. Nous avons alors employé le dérivé méthylé.

Mode opératoire. On dissout 1 gr. de base dans 45 cm³ d'alcool à 50% et ajoute goutte à goutte 1,66 gr. d'iode (4 at.) en

¹⁾ Arch. Pharm. 225, 155 (1887).

solution dans 20 cm³ d'alcool; on fait bouillir pendant 30 minutes, neutralise au bicarbonate et décompose les periodures avec l'anhydride sulfureux. La solution, verte au début (traces de pukatéine?) puis brune vers la fin de l'opération, est alors privée de l'alcool au bain-marie; on dilue enfin avec beaucoup d'eau; il se sépare une poudre jaune-or, qu'il ne nous a pas été possible de cristalliser. En répétant l'expérience dans les mêmes conditions, mais avec seulement deux atomes d'iode, on obtient exactement les mêmes résultats; seuls deux atomes d'hydrogène ont donc été oxydés.

Réduction de ce dérivé. On dissout la poudre jaune dans l'acide acétique dilué et réduit avec du zinc en poudre; on alcalinise et extrait à l'éther; on obtient la méthyle-pukatéine originelle. On obtient le même résultat en faisant bouillir la poudre jaune dans l'alcool traversé par un courant d'anhydride sulfureux. Pouvoir rotatoire dans le chloroforme (*Harington*).

$c = 0,131$, $l = 1$, $\alpha_D = -0,34^0$, $[\alpha_D] = -259,5^0$, $\alpha_{5461} = -0,40^0$, $[\alpha_{5461}] = -305^0$

Oxydation à l'acétate mercurique.

*Mode opératoire*¹⁾. On dissout 350 mgr. de méthyle-pukatéine dans 5 cm³ d'acide acétique dilué, ajoute une solution de 1,4 gr. (4 at.) d'acétate mercurique dans 20 cm³ d'eau acidulée et abandonne à 20° pendant quelque temps. Il se forme un faible précipité qui n'augmente plus guère. Si on chauffe au bain-marie, la solution se colore fortement et il précipite de l'acétate mercurique équivalent à environ 3 atomes d'hydrogène. Chaque fois que nous avons répété cette expérience, la réaction a procédé de façon anormale, après qu'un peu plus d'un atome d'hydrogène a été oxydé.

Oxydation à l'acide nitrique concentré.

Si l'on oxyde la pukatéine à l'acide nitrique concentré, à froid ou à chaud, ou si l'on emploie l'acide à 20%, on n'obtient aucun dérivé cristallisable. Si cependant l'on opère selon *Warnat*²⁾ sur un dérivé chez lequel la liaison entre l'azote et le carbone 9 du phénanthrène a été scindée préalablement, on obtient l'acide mellophanique avec un rendement de 13,8%. P. de f. 234° (238° dans la littérature). On suspend cet acide dans l'éther et ajoute une solution étherée de diazométhane; il y a effervescence; par évaporation, ou après cristallisation dans l'eau, on obtient le dérivé tétraméthylé, en aiguilles fondant à 128° (129°).

Nous avons préparé ce même acide et son éther en opérant comme précédemment sur la glaucine, dont la formule est établie. P. de f. de l'acide 236°; p. de f. mixte 235°; p. de f. de l'éther 127°; p. de f. mixte 127°.

¹⁾ Arch. Pharm. **253**, 274 (1915).

²⁾ B. **58**, 2773 (1925).

Oxydation au permanganate en solution acide.

Quoique nous ayons fait subir diverses modifications à ce mode d'oxydation, il ne nous a jamais été possible d'isoler d'autre dérivé que l'acide oxalique. L'oxydation demandait chaque fois 25 à 28 atomes d'oxygène.

Oxydation en solution alcaline.

Pour fixer la position exacte du groupe méthylène-dioxy dans le noyau de phénanthrène de la bulbocapnine, *Späth*¹⁾ a oxydé en solution alcaline et obtenu l'oxyhydrastinine. Avec la pukatéine il ne nous a pas été possible de répéter cette expérience; en effet, si l'on opère à froid, l'oxydation procède très lentement et s'arrête définitivement après l'introduction de 10 atomes d'oxygène, soit à peu près la quantité calculée pour l'oxydation du noyau inférieur. On ne peut pas à ce moment isoler de dérivé cristallisé. Si au lieu d'en rester là, on poursuit l'oxydation à chaud, il y a destruction de la molécule, de même qu'en opérant en solution acide.

Oxydation dans l'acétone.

On dissout 900 mgr. de pukatéine dans 100 cm³ d'acétone rectifié et ajoute petit à petit du permanganate en poudre équivalent à 12 atomes oxygène. On filtre, suspend le précipité dans 40 cm³ d'eau, dissout le peroxyde de manganèse, acidifie et extrait à l'éther. On évapore celui-ci et sublime à 150—180° sous 15 mm. L'anhydride formé cristallise mal dans la ligroïne, p. de f. 111°. On dissout ensuite dans l'alcool, traite plusieurs fois au bain-marie avec une solution alcoolique de monoéthyle-amine. Puis on évapore l'alcool et distille à 125° sous 15 mm. Le produit ne cristallise pas dans l'alcool méthylique; il semble donc qu'il n'y ait pas de dérivé de l'acide isohydrastique²⁾. On cristallise alors dans l'éther de pétrole, puis dans l'eau. P. de f. 121°. L'éthyle-imide de l'acide hydrastique fond à 125°. Comme nous n'avions pas de produit synthétique, nous avons effectué les réactions suivantes:

Présence du groupe méthylène-dioxy: On chauffe une trace de l'anhydride en solution sulfurique avec un peu de phloroglucine; il se forme un précipité rouge après quelques instants.

Présence de deux carboxyles en position vicinale. On fond une trace d'anhydride avec quelques milligrammes de résorcine, ajoute 20 gouttes de soude caustique et dilue avec 5 cm³ d'eau. La solution possède une très forte fluorescence verte.

Preuve de la position vicinale des substituants. On chauffe une trace de l'anhydride en solution benzénique en présence d'un grand excès de chlorure d'aluminium pendant quelques minutes, évapore le benzène et reprend par l'acide sulfurique. La solution se colore en rouge, virant au rouge-vineux par addition de soude caustique; il y a donc eu formation d'alizarine³⁾.

¹⁾ B. 61, 322 (1928).

²⁾ B. 60, 1891 (1927).

³⁾ B. 28, 1427 (1895).

Oxydation de l'éthyle-carbonate de des-pukatéine.

On traite 1 gr. de pukatéine avec du chlorocarbonate d'éthyle comme précédemment, et dissout le résidu obtenu après évaporation du chloroforme dans 100 cm³ de potasse caustique à 10 %. On oxyde la solution vert-intense à la température ordinaire avec du permanganate à 1 %; lorsque la coloration violette est stable, on concentre dans le vide, acidifie et extrait à l'éther, distille dans le vide, puis traite comme précédemment par la monoéthyle-amine. P. de f. de l'éthyle-imide 122°.

Oxydation du iodométhylate de la méthine de la méthyle-pukatéine.

On dissout 1 gr. de ce produit dans 150 cm³ d'eau bouillante, ajoute 10 gouttes de soude caustique 1-n. et oxyde lentement au bain-marie avec une solution de permanganate à 1 %. La réaction est terminée après addition de 6 atomes d'oxygène. On évapore la solution orange dans le vide à 10 cm³, acidifie à l'acide chlorhydrique et extrait à l'éther. On sublime dans le vide et cristallise dans l'alcool absolu. L'anhydride fond à 156—157°. Rendement 6,4 mgr.

3,134 mgr. subst. ont donné 6,930 mgr. CO₂ et 0,97 mgr. H₂O

C ₉ H ₈ O ₄	Calculé C 60,67	H 3,36%
Trouvé „	60,30	„ 3,43%

Pour obtenir un meilleur rendement, on dissout 1 gr. de la méthyle-pukatéine dans 10 cm³ d'acide acétique dilué et ajoute à froid 300 cm³ d'une solution de permanganate à 1 %. Ensuite, on alcalinise avec une solution de carbonate de sodium et oxyde au bain-marie avec 310 autres cm³ de permanganate. A ce moment la coloration violette persiste 10 minutes. On filtre le précipité et l'épuise trois fois à l'eau bouillante; les filtrats réunis sont évaporés dans le vide à 30 cm³. On acidifie, extrait à l'éther, et sublime le résidu dans le vide à 150—170°. On cristallise enfin dans l'alcool absolu. P. de f. 157°. Rendement 108 mg. P. de f. du mélange avec l'anhydride 3-méthoxy-phthalique obtenu synthétiquement¹⁾ (P. de f. 159°) est de 157—158°.

Si l'on dissout une petite quantité de l'anhydride ainsi purifié, dans le benzène et ajoute la quantité calculée d'aniline, on obtient instantanément des cristaux



P. de f. 161° après cristallisation dans l'alcool dilué. P. de f. du mélange avec le dérivé synthétique (P. de f. 164°) 163°.

Oxydation du vinyle-phénanthrène polymérisé.

On dissout ce dérivé dans la pyridine bouillante, dilue avec de l'eau jusqu'à formation d'un trouble, et oxyde au bain-marie avec du permanganate en poudre. On dissout ensuite le peroxyde de

¹⁾ Voir page 511.

manganèse et extrait la solution acide à l'éther. On cristallise le résidu dans l'acide acétique à 50%. P. de f. 203—204°. Ce dérivé donne la réaction de la fluorescéine avec la résorcine; il porte un groupe méthoxyle.

0,596 mgr. subst. sont neutralisés par 0,0475 cm³ de soude caustique 0,1001-n.

C ₁₃ H ₁₀ O ₅	Calculé	Equivalent	123
	Trouvé	„	125,35
C ₁₆ H ₁₂ O ₇	Calculé	2 COOH	Equivalent 158
		3 COOH	„ 105,3

2,48 mgr. subst. ont donné 1,85 mgr. AgI

C ₁₃ H ₁₀ O ₅	Calculé	OCH ₃	12,6%
	Trouvé	„	9,85%
C ₁₅ H ₁₂ O ₇	Calculé	OCH ₃	9,81%

Quoique l'équivalent corresponde parfaitement à la formule C₁₃H₁₀O₅, la combustion de ce dérivé donne la formule C₁₆H₁₂O₇.

4,790 mgr. subst. ont donné 10,66 mgr. CO₂ et 1,65 mgr. H₂O

C ₁₆ H ₁₂ O ₇	Calculé	C	60,75	H	3,80%
	Trouvé	„	60,70	„	3,83%

Sous 15 mm. et à 150°, il distille une huile jaune-or qui cristallise en aiguilles incolores dans l'alcool dilué. P. de f. 131°, brunissant facilement. Ce dérivé est encore soluble dans les solutions de carbonates alcalins, mais il a perdu un des deux carboxyles vicinaux. On estérifie avec une solution étherée de diazométhane; il y a effervescence; on cristallise dans l'alcool dilué un corps fondant à 98°.

5,229 mgr. subst. ont donné 12,82 mgr. CO₂ et 2,61 mgr. H₂O

0,507 mgr. subst. ont donné 1,24 mgr. AgI

C ₁₆ H ₁₄ O ₅	Calculé	C	66,66	H	5,55	3 OCH ₃	32,29%
	Trouvé	„	66,86	„	5,56	3 „	32,31%

LAURÉLINE.

La lauréline est très sensible à l'action de l'oxygène de l'air; même abandonnée en solution étherée pendant quelques heures, il y a décomposition complète. Le chlorhydrate fondant à 280° est le sel le plus facile à purifier: tous les autres ont une légère teinte rougeâtre provenant de la décomposition de la base sous l'influence de l'acide.

4,844 mgr. subst. ont donné 11,755 mgr. CO₂ et 2,52 mgr. H₂O

C ₁₉ H ₁₉ O ₃ N · HCl	Calculé	C	66,0	H	5,79%
	Trouvé	„	66,2	„	5,78%
C ₁₉ H ₂₁ O ₃ N · HCl (<i>Aston</i>)	Calculé	„	65,61	„	6,33%

Le bromhydrate cristallise en paillettes brunes solubles à 1% dans l'eau bouillante.

928 mgr. subst. ont donné 439,8 mgr. AgBr

C ₁₉ H ₁₉ O ₃ N · HBr	Calculé	Br	20,51%
	Trouvé	Br	20,65%

Le nitrate, p. de f. 238—240°, est relativement soluble dans l'eau froide. Le phosphate et l'oxalate sont très solubles; l'iodhydrate

est pratiquement insoluble. Le tartrate est insoluble dans l'alcool bouillant. Il fond à 220°. Très soluble dans l'eau chaude, il se sépare en flocons dans une solution aqueuse froide à 0,5%.

$$c = 0,319, \quad l = 1, \quad t = 15^{\circ}, \quad \alpha_D = -0,08 \pm 0,01, \quad [\alpha]_D = -25,1^{\circ} \pm 3,14^{\circ}$$

Pour récupérer la base de l'un quelconque de ses sels, on suspend celui-ci dans l'ammoniaque diluée et agite avec l'éther. En repréparant le sel, puis la base plusieurs fois, on obtient enfin une solution éthérée incolore que l'on sèche rapidement et complètement. Par évaporation, la lauréline cristallise en tablettes ayant un angle tronqué, p. de f. 97°. P. de f. mixte avec la méthyle-pukatéine (P. de f. 137°) 101 à 109°. Pouvoir rotatoire dans l'alcool absolu:

$$c = 2, \quad l = 0,5 \quad t = 15^{\circ}, \quad \alpha_D = -0,985^{\circ}, \quad [\alpha_D] = -98,5^{\circ}$$

Réactions de coloration.

Acide sulfurique concentré:	Vert-bleuâtre à chaud.
Acide nitrique concentré:	Vermillon.
Réactif de <i>Erdmann</i> :	Jaune-verdâtre, puis vert.
Réactif de <i>Froehde</i> :	Brun, puis vert.
Réactif de <i>Mandelin</i> :	Vert.

La lauréline est une base très faible; elle peut en effet être lentement extraite à l'éther d'une solution aqueuse de son chlorhydrate.

La lauréline contient un groupe OCH_3 ainsi qu'un groupe NCH_3 .

6,99 mgr. de bromhydrate ont donné 4,06 mgr. de AgI et 4,19 mgr. de AgI

$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N} \cdot \text{HBr}$	Calculé OCH_3	7,95	NCH_3	7,44%
Trouvé „	„	7,67	„	7,40%

L'alcaloïde contient en outre un groupe méthylène-dioxy que l'on peut identifier de la même façon que dans le cas de la pukatéine.

Si l'on traite la lauréline au chlorocarbonate d'éthyle de la même façon que la pukatéine, puis oxyde au bain-marie à l'acide nitrique concentré, on obtient le même acide benzène-tétracarbone 1, 2, 3, 4 fondant à 235° (238°) et son éther tétraméthylque, p. de f. 126° (129°).

Dégradation selon Hofmann.

On obtient le iodométhylate de lauréline en dissolvant la base dans l'acétone et ajoutant du iodure de méthyle. Il cristallise instantanément et peut être recristallisé dans l'eau ou dans l'alcool, p. de f. 223°.

On dissout 3,5 gr. de ce dérivé dans 300 cm³ d'eau bouillante, ajoute 30 gr. de potasse caustique en bâtons, fait bouillir pendant une heure et filtre le précipité cristallin de méthine; on recristallise dans l'alcool. P. de f. 171°.

5,182 mgr. subst. ont donné 14,080 mgr. de CO_2 et 2,98 mgr. de H_2O

$\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}$	Calculé C	74,3	H	6,50%
Trouvé „	„	74,09	„	6,39%

On dissout ensuite la méthine dans l'alcool méthylique, ajoute suffisamment de iodure de méthyle, chauffe au reflux pendant 5 minutes, ajoute 150 cm³ d'eau, évapore le dissolvant organique et traite pendant 10 minutes avec un excès de chlorure d'argent fraîchement précipité. On filtre, évapore la solution à 50 cm³ et y dissout 5 gr. de potasse caustique en bâtons; il se produit aussitôt un fort dégagement de triméthyle-amine, et le dérivé vinyle se sépare en flocons grisâtres. Ceux-ci sont extraits à l'éther, auquel ils communiquent une fluorescence bleu-violacé. Ils cristallisent dans le chloroforme additionné d'alcool. P. de f. 158°. Rendement 89,3%.

4,764 mgr. subst. ont donné 13,555 mgr. CO₂ et 2,15 mgr. H₂O

C ₁₈ H ₁₄ O ₃	Calculé C 77,71	H 5,04%
Trouvé „	77,50	„ 5,02%

On dissout 4,5 gr. de dérivé vinyle dans 30 cm³ de chloroforme et 100 cm³ d'acétone, ajoute petit à petit 8,5 gr. de permanganate en poudre en maintenant à 50°, puis on dissout l'oxyde de manganèse, évapore le dissolvant et reprend par la soude caustique. On filtre, puis extrait à l'éther après acidification. On obtient des losanges incolores, insolubles dans le chloroforme. P. de f. 279—281°.

Cet acide est distillé une première fois à 290—300°, puis à 270°. On cristallise dans l'alcool un méthoxy-méthylène-dioxy-phénanthrène grisâtre, p. de f. 132°, donnant un picrate rouge-brun, p. de f. 172°.

5,230 mgr. subst. ont donné 10,630 mgr. CO₂ et 1,51 mgr. H₂O

C ₁₆ H ₁₂ O ₃ · C ₆ H ₃ O ₇ N ₃	Calculé C 54,89	H 3,12%
Trouvé „	55,4	„ 3,21%

Oxydation au permanganate.

Comme un noyau benzénique portant un groupe méthoxyle est plus résistant qu'un noyau portant un groupe méthylène-dioxy, nous avons renoncé à chercher à obtenir un acide hydrastique. Nous avons oxydé la lauréline en solution acide pour rompre la chaîne azotée et détruire le noyau central, puis nous avons achevé l'opération en solution alcaline. On obtient ainsi un dérivé qui, après sublimation à 150—160° sous 15 mm., est identique à l'anhydride 4-méthoxy-phtalique. P. de f. 85° (98—99°); p. de f. du produit synthétique 94°¹⁾; p. de f. du mélange 87°. Le point de fusion de l'anhydride naturel peut paraître trop bas; il s'explique, si l'on considère que nous avions si peu de matériel que nous voulions transformer en dérivé anile, plus facile à cristalliser et de poids moléculaire de près du double, que nous avons pris le point de fusion du corps *sublimé* et non pas *cristallisé*.

¹⁾ Voir page 512.

Le dérivé anile fond à 146—147° au lieu de 148—149° et le point de fusion du mélange avec le dérivé synthétique (p. de f. 145 à 146°) est de 146°.

3,105 mgr. subst. ont donné 0,144 cm³ N₂ (23°, 761 mm.)

C₁₅H₁₃O₄N Calculé N 5,17 Trouvé N 5,36%

Nous exprimons nos sincères remerciements à M. B. C. Aston, Wellington N-Z. pour un échantillon de pukatéine cristallisée, point de départ de nos recherches, et pour nous avoir envoyé l'écorce; à la *fondation Moray* de l'Université d'Edimbourg pour avoir participé aux frais; à M. C. R. Harington pour avoir effectué une microdétermination de rotation spécifique.

Edimbourg, Laboratoire de chimie médicale de l'université.

Constitution de la laurépukine¹⁾

par A. Girardet.

(23. III. 31.)

PARTIE THÉORIQUE.

La laurépukine C₁₈H₁₇O₄N, le nouvel alcaloïde cristallin isolé de l'écorce de *Laurelia Novae-Zelandiae*²⁾, possède un groupe méthylimino et un groupe méthylène-dioxy. Les deux autres oxygènes sont phénoliques. Pour fixer la nature du noyau ainsi substitué, nous avons étudié le spectre d'absorption dans l'ultraviolet d'une solution très diluée de l'alcaloïde, dont nous ne possédions en tout que 0,7 gr., méthode considérablement développée par *Kitasato*³⁾, pour les dérivés de la berbérine plus spécialement. Nous l'avons étendue à un grand nombre de phénanthripyridines; les résultats paraîtront prochainement dans le « *Journal of the Chemical Society of London* ». Grâce à cette méthode, nous avons pu de suite assigner à la laurépukine le squelette d'une phénanthripyridine, soit le même qu'aux deux autres alcaloïdes présents dans l'écorce du *Pukatea*. En même temps, nous avons noté une analogie très marquée avec le spectre d'absorption de la bulbocapnine.

La méthylation de l'alcaloïde dans divers milieux procède de façon incomplète. Il se forme un ou deux dérivés, solubles dans l'éther, mais encore solubles dans la soude caustique, ainsi que pour la corytubérine⁴⁾. Cet alcaloïde porte les mêmes hydroxyles libres que l'apomorphine, mais tandis que cette dernière est une base faible, la présence de deux substituants dans le noyau *a* de la corytubérine diminue le caractère électro-négatif de ce dernier et aug-

¹⁾ Thèse Lausanne 1930.

²⁾ Acta Phytochimica Vol. III, No. 2.

³⁾ Voir travail précédent.

⁴⁾ Arch. Pharm. **249**, 643 (1911).

Le dérivé anile fond à 146—147° au lieu de 148—149° et le point de fusion du mélange avec le dérivé synthétique (p. de f. 145 à 146°) est de 146°.

3,105 mgr. subst. ont donné 0,144 cm³ N₂ (23°, 761 mm.)

C₁₅H₁₃O₄N Calculé N 5,17 Trouvé N 5,36%

Nous exprimons nos sincères remerciements à M. B. C. Aston, Wellington N-Z. pour un échantillon de pukatéine cristallisée, point de départ de nos recherches, et pour nous avoir envoyé l'écorce; à la *fondation Moray* de l'Université d'Edimbourg pour avoir participé aux frais; à M. C. R. Harington pour avoir effectué une microdétermination de rotation spécifique.

Edimbourg, Laboratoire de chimie médicale de l'université.

Constitution de la laurépukine¹⁾

par A. Girardet.

(23. III. 31.)

PARTIE THÉORIQUE.

La laurépukine C₁₈H₁₇O₄N, le nouvel alcaloïde cristallin isolé de l'écorce de *Laurelia Novae-Zelandiae*²⁾, possède un groupe méthylimino et un groupe méthylène-dioxy. Les deux autres oxygènes sont phénoliques. Pour fixer la nature du noyau ainsi substitué, nous avons étudié le spectre d'absorption dans l'ultraviolet d'une solution très diluée de l'alcaloïde, dont nous ne possédions en tout que 0,7 gr., méthode considérablement développée par *Kitasato*³⁾, pour les dérivés de la berbérine plus spécialement. Nous l'avons étendue à un grand nombre de phénanthripyridines; les résultats paraîtront prochainement dans le « *Journal of the Chemical Society of London* ». Grâce à cette méthode, nous avons pu de suite assigner à la laurépukine le squelette d'une phénanthripyridine, soit le même qu'aux deux autres alcaloïdes présents dans l'écorce du *Pukatea*. En même temps, nous avons noté une analogie très marquée avec le spectre d'absorption de la bulbocapnine.

La méthylation de l'alcaloïde dans divers milieux procède de façon incomplète. Il se forme un ou deux dérivés, solubles dans l'éther, mais encore solubles dans la soude caustique, ainsi que pour la corytubérine⁴⁾. Cet alcaloïde porte les mêmes hydroxyles libres que l'apomorphine, mais tandis que cette dernière est une base faible, la présence de deux substituants dans le noyau *a* de la corytubérine diminue le caractère électro-négatif de ce dernier et aug-

¹⁾ Thèse Lausanne 1930.

²⁾ Acta Phytochimica Vol. III, No. 2.

³⁾ Voir travail précédent.

⁴⁾ Arch. Pharm. **249**, 643 (1911).

mente par conséquent la basicité relative de *c*: celui-ci est ainsi capable de former une phénolbétaine. Le groupe OH en position 4 est ainsi privé de son caractère habituel, ce qui explique les anomalies observées, pour la corytubérine aussi bien que pour la laurépukine, soit: l'absence de la réaction de *Pellagri*, sous sa forme typique, l'absence de coloration verte avec le chlorure de fer(III); le caractère quaternaire prononcé de la base; nous mentionnons en outre que seule la méthode de méthylation qui a donné un résultat satisfaisant pour la corytubérine a donné un rendement quantitatif dans le cas de la laurépukine.

L'éther méthylique devrait donc être identique à la méthyle-bulbocapnine; tel n'est cependant pas le cas. Le spectre d'absorption possède la même bande à la fréquence 3720, mais celle de 3210 de la méthyle-bulbocapnine se trouve reportée en 3260 chez l'autre dérivé; en outre, son intensité est plus grande (voir fig. 1).

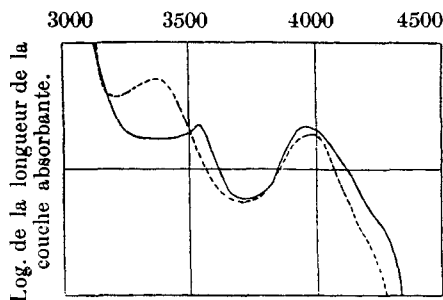


Fig. 1
Fréquence

— Laurépukine (Ether méthylique)
- - - Bulbocapnine („ „)

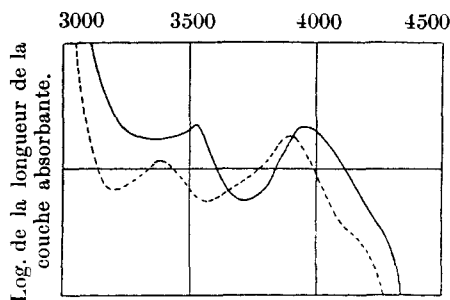


Fig. 2
Fréquence

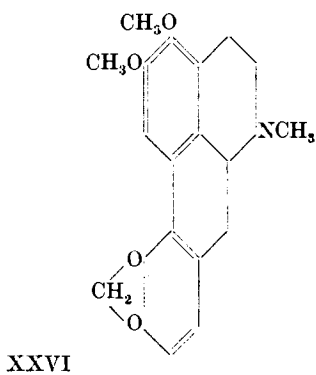
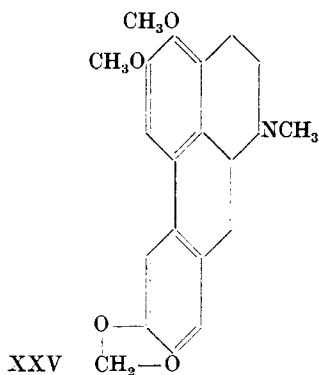
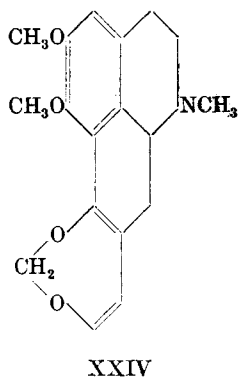
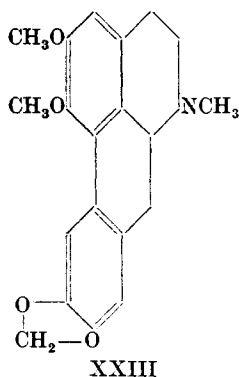
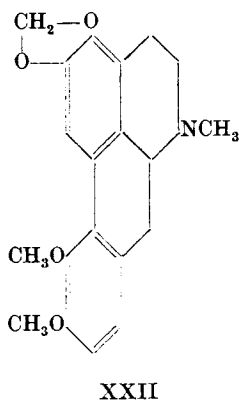
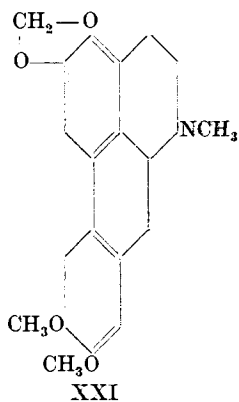
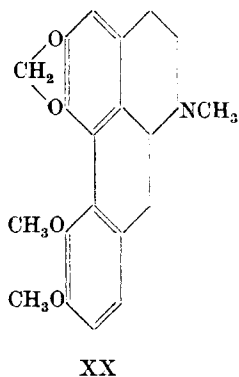
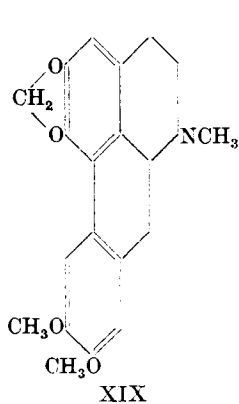
— Laurépukine (Ether méthylique)
- - - Dicentrine.

Il n'est pas question de parler d'identité, mais l'analogie est frappante; notons en passant qu'il n'y a aucune similarité entre la diméthyle-laurépukine et la dicentrine substituée en 2,3 (voir fig. 2).

Le point de fusion de la diméthyle-laurépukine (134°) est de trois degrés plus *élevé* que celui de la méthyle-bulbocapnine; le point de fusion du mélange des deux est abaissé de 31°. Le point de fusion du mélange des iodométhylates, quoique presque identique séparément, est cependant abaissé de trois degrés. La rotation spécifique des deux dérivés dans le chloroforme est différente.

Si nous maintenons le groupe méthylène-dioxy dans le noyau *a* du phénanthrène, et les deux groupes méthoxyles vicinaux dans le noyau *c*, il n'y a que quatre isomères possibles, si nous admettons en outre que la position 1 n'est jamais substituée. Ce sont la dicen-

trine (XIX), la méthyle-bulbocapnine (XX) et les dérivés XXI et XXII. Nous pouvons enfin invertir les substituants des noyaux *a* et *c* et nous obtenons les dérivés XXIII, XXIV, XXV, XXVI.



*Kitasato*¹⁾ ayant obtenu par la synthèse le dérivé XXIII fondant 28—29° plus bas que la méthyle-domesticine, avait attribué

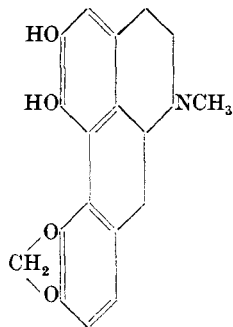
¹⁾ loc. cit.

à cette dernière la formule XXI. Il me communique qu'il lui a été possible d'obtenir par la synthèse un échantillon d'épi-dicentrine (XXIII) ayant un point de fusion plus élevé. Quoique ses travaux ne soient pas encore achevés, il incline fortement à penser que la méthyle-domesticine possède la formule XXIII et non pas XXI.

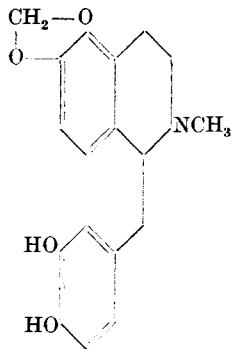
La similarité frappante des réactions de coloration de la dicentrine et de la méthyle-domesticine d'une part, de la méthyle-bulbocapnine et de la diméthyle-laurépukine d'autre part, nous fait partager cette hypothèse. Les réactions de coloration sont dues avant tout à la position respective et non à la nature des substituants; si la méthyle-domesticine est substituée en 2,3,6,7, elle ne devrait pas donner les mêmes réactions de coloration que la dicentrine qui est substituée en 2,3,5,6. En outre, nous ne croyons pas¹⁾ à la présence dans la nature de dérivés de phénanthripyridines substitués en 6,7.

Nous proposons donc la formule XXVII pour la laurépukine, tout en n'excluant pas absolument la formule XXVIII.

Nous espérons, tant par nos recherches sur les spectres d'absorption que par la synthèse, prouver l'exactitude de l'une de ces deux formules dans un court laps de temps.



XXVII



XXVIII

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

La laurépukine, soluble dans les alcalis caustiques et dans les solutions de carbonates alcalins, est très instable à l'air. On peut l'extraire au chloroforme, soit d'une solution acétique, soit d'une solution de carbonate; elle est pratiquement insoluble dans les autres dissolvants organiques, en tant qu'ils sont anhydres. Elle cristallise en tablettes hexagonales par neutralisation d'une solution acide au moyen de bicarbonate de sodium, ou en aiguilles incolores par addition d'éther à une solution dans le chloroforme. P. de f. 230—231°.

4,208 mgr. subst. ont donné 10,705 mgr. CO₂ et 2,15 mgr. H₂O

C₁₈H₁₇O₄N Calculé C 69,45 H 5,46%

Trouvé „ 69,39 „ 5,68%

¹⁾ B. 64, 374 (1931).

les alcalis, mais soluble dans l'éther, à côté d'une trace de produit non phénolique. Comme il ne cristallise pas, il est dissout dans l'acétone, additionné de iodure de méthyle; le dérivé quaternaire est bouilli pendant 30 minutes avec quelques cm³ de potasse caustique, puis l'huile surnageante est extraite à l'éther et additionnée de iodure de méthyle. Le iodométhylate de la méthine cristallise en aiguilles incolores groupées en faisceaux. P. de f. 262°.

4,857 mgr. subst. ont donné 9,460 mgr. CO₂ et 2,27 mgr. H₂O

5,36 mgr. subst. ont donné 3,40 mgr. AgI

3,92 mgr. subst. ont donné 4,19 mgr. AgI

C ₂₂ H ₂₆ O ₄ NI	Calculé C 53,33	H 5,25	2 OCH ₃ 12,52	N(CH ₃) ₃ 11,92%
	Trouvé „ 53,12	„ 5,19	„ 8,4	„ 9,66%

Cette combustion prouve donc qu'il y a bien deux hydroxyles phénoliques méthylés.

Seconde méthode. On suspend 300 mgr. de laurépukine dans 3 cm³ d'éther amylique, ajoute 10 gouttes de nitroso-méthyle-uréthane et une solution alcoolique à 25% de potasse caustique, de façon à maintenir un faible dégagement de diazométhane. L'opération est poursuivie pendant 24 heures. L'alcaloïde forme tout d'abord une masse gluante au fond de l'éprouvette, d'où s'échappent les bulles de gaz. Peu à peu le tout se dissout. On extrait alors la base non modifiée, ainsi que tout dérivé quaternaire formé, avec une solution diluée de soude caustique, puis extrait le dérivé méthylé à l'acide chlorhydrique dilué; on alcalinise, extrait à l'éther; la base cristallise, par évaporation spontanée du dissolvant, en prismes verdâtres que nous n'avons pu décolorer. P. de f. 134°. Un point de fusion mixte effectué avec un échantillon de méthylebulbocapnine obligeamment procuré par M. R. D. Haworth de Newcastle, est de 100°.

Le dérivé distille sous 10 mm. entre 200 et 210°.

Pouvoir rotatoire dans le chloroforme (*Harington*):

$$c = 0,4145, \quad l = 0,5, \quad \alpha_D = -0,65^{\circ}, \quad [\alpha]_D = -314^{\circ}$$

$$\alpha_{5461} = -0,73^{\circ}, \quad [\alpha]_{5461} = -352^{\circ}$$

Pouvoir rotatoire dans l'alcool (*Harington*):

$$c = 0,123, \quad l = 0,5, \quad \alpha_D = -0,13^{\circ}, \quad [\alpha]_D = -211^{\circ}$$

$$\alpha_{5461} = -0,16^{\circ}, \quad [\alpha]_{5461} = -260^{\circ}$$

Nous avons préparé le iodométhylate de diméthyle-laurépukine en additionnant de iodure de méthyle, la solution de la base dans l'acétone. Aiguilles incolores, p. de f. 249—250°. Point de fusion du mélange avec le dérivé correspondant de la méthylebulbocapnine (250—251°) 247°.

Réactions de coloration.

	Dicentrine	Méthyle- domesticine	Méthyle- bulbocapnine	Diméthyle- lauréputine
Acide sulfurique concentré . .	Rose-violacé	Rouge-violacé	Orange, puis rose-violacé	Orange, puis rose-violacé
Acide nitrique concentré . .	Orange	Orange Bleu avec les va- peurs (<i>Kitasato</i>)	Orange	Orange
Réactif de <i>Erd-</i> <i>mann</i>	Emeraude, puis brun	Vert, puis brun	Brun, puis rouge, puis violet	Brun, puis rouge, puis violet
Réactif de <i>Froehde</i> . . .	Vert-bleu, puis brun	Bleu intense, puis vert-grisâtre, violacé, rose	Brun, puis violet	Brun, puis violet
Réactif de <i>Man-</i> <i>delin</i>	Bleu intense, puis noir	Bleu intense, rapidement vert, puis violet, puis décoloré	Olive pendant 60 secondes, puis violet- foncé	Olive pendant une seconde, puis violet-foncé
Rotation spéci- fique dans le chloroforme	+ 61,6° à + 62,7° (<i>Gadamer</i>)	+ 101,7° (<i>Kitasato</i>)	+ 247,2° (<i>Gadamer</i>)	- 314°

Qu'il nous soit permis de remercier M. C. R. *Harington* pour avoir effectué plusieurs microdéterminations de rotations spécifiques, la *fondation Moray* de l'Université d'Edimbourg, grâce à laquelle nous avons pu nous procurer l'alkaloïde, M. Z. *Kitasato*, qui nous fit parvenir un échantillon de méthyle-domesticine, M. R. D. *Haworth*, qui nous a obligeamment envoyé un échantillon de dicentrine et de méthyle-bulbocapnine synthétiques, ainsi que M. E. B. *Ludlam*, dans le laboratoire duquel nous avons photographié les spectres d'absorption.

Edimbourg, Laboratoire de chimie médicale de l'Université.

Synthèse modifiée des acides o- et m-méthoxyphthaliques¹⁾

par A. Girardet.

(23. III. 31.)

Nitration de l'acide phthalique²⁾.

On dissout au bain-marie 148 gr. d'acide phthalique dans un mélange de 210 gr. d'acide sulfurique concentré et de 210 gr. d'acide nitrique concentré fumant, et maintient à 100° pendant 2 heures. On ajoute 340 cm³ d'eau, maintient à 0° pendant 12 heures, puis filtre à la trompe. On dissout dans la quantité minimum d'eau bouillante et cristallise l'acide 3-nitrophthalique. Les eaux-mères contiennent l'acide 4-nitrophthalique, ainsi que de l'acide picrique.

Acide 3-aminophthalique³⁾.

On dissout 57 gr. d'acide 3-nitrophthalique dans 684 cm³ d'acide acétique à 20% et ajoute lentement 34 gr. de zinc en poudre, en maintenant la température au-dessous de 30°. On laisse à la glacière pendant la nuit et récolte les cristaux à la trompe. Ceux-ci sont triturés avec 228 cm³ d'acide sulfurique à 20%. On dissout dans cette solution 342 gr. d'acétate de sodium cristallisé; il se précipite le sel double de zinc avec l'acide 3-aminophthalique.

Acide 3-oxyphtalique et anhydride 3-méthoxyphthalique³⁾.

On diazote les cristaux précédemment obtenus, après les avoir dissous dans environ cinq molécules d'acide sulfurique à 20%, verse dans une quantité égale d'acide sulfurique bouillant, chauffe encore 10 minutes, et extrait la solution telle quelle à l'éther; on enlève à ce dernier le corps hydroxylé, à la soude caustique, et méthyle tout de suite avec une quantité suffisante de sulfate de méthyle. On acidifie, extrait à l'éther, et on agite avec du carbonate de sodium dilué qui s'empare de l'acide voulu; on l'extrait enfin à l'éther de cette solution acidifiée. On sublime dans le vide à 150° et cristallise l'anhydride ainsi obtenu dans le benzène, le toluène ou l'alcool absolu; dans ce dernier cas, on obtient de bien plus beaux cristaux, mais il ne faut pas chauffer la solution plus de quelques secondes, sinon l'anhydride est partiellement hydrolysé. P. de f. 159° (160—161°).

Nous avons aussi préparé l'acide 3-méthoxyphthalanilique, p. de f. 164°, selon les indications de Bentley, Robinson et Weizmann⁴⁾.

¹⁾ Thèse Lausanne 1930.

³⁾ Soc. 105, 2477 (1914).

²⁾ A. 208, 223 (1881).

⁴⁾ Soc. 91, 118 (1907).

*Acide 4-nitrophtalique*¹⁾.

Dans les eaux-mères, provenant de la nitration de l'acide phtalique, se trouve une certaine quantité d'acide picrique, qui ne peut être éliminé qu'en préparant l'éther éthylique de l'acide 4-nitrophtalique. Pour ce faire, on dissout 70 gr. du produit séché à l'étuve pendant deux heures dans 105 gr. d'alcool absolu du commerce, place au bain-marie et passe un courant d'acide chlorhydrique gazeux pendant trois heures; on dilue ensuite avec beaucoup d'eau et sépare l'éther liquide; il cristallise après un certain temps; rendement 57 gr.

*Acide 4-aminophtalique*²⁾.

On dissout 57 gr. d'éther 4-nitrophtalique dans 300 gr. d'alcool absolu, ajoute 600 gr. d'acide chlorhydrique concentré et ajoute à froid du zinc en poudre jusqu'à ce qu'on n'observe plus de gouttelettes huileuses à la surface du liquide; on dilue avec de l'eau, neutralise au carbonate de sodium et extrait à l'éther. Par évaporation de celui-ci, on obtient 25 gr. de dérivé amino.

*Acide 4-hydroxyphtalique et anhydride 4-méthoxyphtalique*³⁾.

On dissout 25 gr. d'éther 4-aminophtalique dans 600 cm³ d'acide sulfurique à 20 % et diazote. On verse ensuite dans la même quantité d'acide sulfurique bouillant, chauffe encore pendant 10 minutes et extrait à l'éther la solution acidifiée. On extrait de celui-ci le corps voulu avec la soude caustique diluée, méthyle avec du sulfate de méthyle et extrait la solution alcaline à l'éther; on évapore l'éther et hydrolyse au bain-marie avec de la potasse alcoolique à 10%. Après acidification, on extrait à l'éther, évapore ce dernier, et sublime dans le vide à 150°. On cristallise l'anhydride dans l'acide acétique glacial. P. de f. 94° (98—99°).

Nous avons aussi préparé l'acide 4-méthoxy-phtalanilique selon les indications de *Bentley* et *Weizmann*, p. de f. 145—146° au lieu de 148—149°.

Edimbourg, Laboratoire de chimie médicale de l'Université.

¹⁾ A. 208, 223 (1881).

²⁾ B. 10, 1074. (1877).

³⁾ B. 10, 1074 (1877).

Synthèse du 4-méthoxy-6,7-méthylène-dioxy-phénanthrène et de l'acide 4-méthoxy-5,6-méthylène-dioxy-9-phénanthrène-carbonique¹⁾

par A. Girardet²⁾.

(23. III. 31.)

Acide α -3,4-méthylène-dioxy-phényl- β -2-nitro-3-méthoxy-phényl-acrylique.

On mélange 18 gr. d'acide 3,4-méthylène-dioxy-phényle-acétique³⁾ et 18,1 gr. de l'aldéhyde 2-nitro-3-méthoxy-benzoïque⁴⁾, ajoute 50 cm³ d'anhydride acétique et 1 gr. de chlorure stanneux, et porte à 120° pendant 24 heures dans une atmosphère d'azote. Après destruction de l'anhydride acétique, avec 100 cm³ d'eau, on décante le liquide limpide qui donne par refroidissement une certaine quantité du produit voulu. Le résidu foncé est extrait à l'ammoniaque et précipité par addition d'un excès d'acide acétique. Rhombes brunâtres dans l'alcool méthylique, p. de f. 225°. Rendimento 18,5 gr.

54 mgr. subst. sont neutralisés par 1,50 cm³ de soude caustique 0,105-n.

C₁₇H₁₃O₇N Calculé poids mol. 343 Trouvé 342,85

Dérivé aminé du corps précédent. On dissout 11,4 gr. de l'acide nitré dans 200 cm³ d'ammoniaque diluée et porte à 93°. On ajoute alors rapidement cette solution à un mélange porté à 93° de 50 gr. de sulfate ferreux dans 100 cm³ d'eau et 250 cm³ d'ammoniaque concentrée. On filtre après quelques instants et précipite par un faible excès d'acide acétique. Prismes hexagonaux jaune-verdâtres, p. de f. 221°.

Acide 4-méthoxy-6,7-méthylène-dioxy-phénanthrène-9-carbonique.

On dissout 1 gr. de l'acide aminé dans 50 cm³ d'acide sulfurique 2-n. et diazote. La solution se colore en rouge-foncé. On porte à l'ébullition en présence de cuivre moléculaire et extrait le tout à l'éther après refroidissement. On peut aussi précipiter le sel de calcium dans la solution bouillie, après filtration et addition d'un excès d'ammoniaque; l'acide cristallise dans l'éther, ou dans l'acide acétique. P. de f. 271°.

26,8 mgr. subst. sont neutralisés par 8,65 cm³ de soude caustique 0,105-n.

C₁₇H₁₂O₅ Calculé poids mol. 296 Trouvé 297,2

¹⁾ Thèse Lausanne 1931.

²⁾ Swiss Ramsay Memorial Fellow.

³⁾ B. 42, 1184 (1909); Soc. 103, 1036 (1913); 125, 1686 (1924).

⁴⁾ B. 22, 2348 (1889); 28, 1385 (1895).

Décarboxylation du dérivé précédent. L'acide 9-carbonique sublime à partir de 240°. Traité en tube scellé à l'acide acétique glacial à différentes températures, il ne donne qu'une très petite quantité d'éther méthylique du produit originel; tout le reste est carbonisé ou n'a pas été transformé. On peut cependant décarboxyler le dérivé en le plongeant subitement à la pression ordinaire dans un bain métallique porté à 300°. On sépare à l'ammoniaque le dérivé carboxylé. Le phénanthrène substitué ne cristallise pas, mais donne un picrate brun-rouge, p. de f. 160—161°; p. de f. du mélange avec le dérivé de la méthyle-pukatéine (187—188°) 172°. Ces deux dérivés ne sont pas identiques.

4,676 mgr. subst. ont donné 9,460 mgr. CO₂ et 1,37 mgr. H₂O

C ₂₂ H ₁₀ O ₁₅ N ₃	Calculé C 54,89	H 3,12%
Trouvé „	55,16	„ 3,26%

Tandis que l'éther méthylique de la vanilline peut être nitré soit en 6, soit en 2, le pipéronal ne peut être substitué qu'en 6. Le groupe méthylène-dioxy est donc essentiellement paradirecteur. Il est donc certain que la soudure des deux noyaux s'est effectuée au moyen du carbone 6 du pipéronal.

Pour obtenir de façon indubitable le dérivé 5,6-méthylène-dioxy du phénanthrène, présumé identique à celui obtenu à partir de la méthyle-pukatéine, nous avons effectué les mêmes opérations à partir du 6-bromo-pipéronal¹⁾.

Azlactone du 6-bromo-pipéronal.

Cristaux jaunes dans le benzène, p. de f. 226°. Par hydrolyse dans la soude caustique à 10% on obtient le dérivé correspondant de l'acide pyruvique, p. de f. 232°, dans l'alcool dilué.

569 mgr. subst. sont neutralisés par 18,9 cm³ de soude caustique 0,105-n.

Calculé poids mol. 287 Trouvé 286,7

L'oxydation de ce dérivé dans l'eau oxygénée donne le dérivé correspondant de l'acide phényle-acétique, p. de f. 192°, dans l'alcool dilué ou dans l'acide acétique glacial.

431 mgr. subst. sont neutralisés par 16,25 mgr. de soude caustique 0,105-n.

C₉H₇O₄Br Calculé poids mol. 259 Trouvé 257,8

Par *condensation* de cet acide avec l'aldéhyde 2-nitro-3-méthoxybenzoïque, on obtient des prismes incolores, dans l'acide acétique glacial, p. de f. 210°, très solubles dans l'alcool.

335 mgr. subst. sont neutralisés par 7,7 cm³ de soude caustique 0,1034-n.

C₁₇H₁₂O₇NBr Calculé poids mol. 422 Trouvé 420,7

Après *réduction* de cet acide nitré avec l'hydrate ferreux, on obtient des cristaux jaunâtres dans l'alcool méthylique, p. de f. 216°.

51,02 mgr. subst. sont neutralisés par 1,24 cm³ de soude caustique 0,1034-n.

C₁₇N₁₅O₅NBr Calculé poids mol. 392 Trouvé 385

¹⁾ B. 24, 2593 (1891).

Cet acide se dissout en brun dans les alcalis; il est jaune dans l'acide acétique et les dissolvants organiques même additionnés d'acides forts, mais se transforme en une modification grise en milieu aqueux en présence d'acides forts; il n'est alors plus du tout basique; nous n'avons donc pas pu effectuer la soudure des deux noyaux en solution aqueuse.

Acide 4-méthoxy-5,6-méthylène-dioxy-8-bromo-9-phénanthrène-carbonique.

On dissout 5 gr. de l'acide aminé dans 30 cm³ d'alcool méthylique et 15 cm³ d'acide sulfurique à 50 % et diazote avec 12,5 cm³ d'une solution normale de nitrite de sodium. Le sel de diazonium, orange, est décomposé à chaud en présence de deux molécules de cuivre moléculaire, puis on extrait à l'éther. Par évaporation, on obtient des cristaux jaune-pâle, p. de f. 223°. Rendement 57 %.

36,02 mgr. subst. sont neutralisés par 0,96 cm³ de soude caustique 0,1034-n.

C₁₇H₁₁O₅Br Calculé poids mol. 375 Trouvé 363

Acide non bromé.

On chauffe à reflux¹⁾ pendant 3 heures 3 gr. d'acide bromé avec 90 cm³ de soude caustique 1-n., 30 cm³ d'alcool et 12 gr. de zinc cuivré²⁾. On évapore ensuite l'alcool, filtre, acidifie et extrait à l'éther. On obtient des prismes hexagonaux dans l'alcool absolu. P. de f. 202—203°.

22,55 mgr. subst. sont neutralisés par 0,72 gr. de soude caustique 0,1034-n.

C₁₇N₁₂O₅ Calculé poids mol. 296 Trouvé 303

Le point de fusion mixte avec l'acide obtenu précédemment sans la protection de la position 6 avec le brome (P. de f. 271°) est de 183°; ils sont différents.

Nous avons cherché à décarboxyler cet acide, soit à l'acide acétique à diverses températures, soit en distillant à pression ordinaire ou à pression réduite, l'acide seul ou additionné de chaux vive ou de chaux sodée. Seule la distillation sous pression réduite donne un dérivé neutre en quantités appréciables. On obtient un picrate jaune, p. de f. 201—202°, très peu soluble dans l'alcool bouillant. Traité par la potasse alcoolique au bain-marie, on obtient l'acide 9-carbonique. Une partie du dérivé s'est donc décomposée et a servi à méthyler le groupe carboxyle de l'autre fraction.

5,116 mgr. subst. ont donné 10,02 mgr. de CO₂ et 1,50 mgr. de H₂O

C ₂₄ H ₁₇ O ₁₂ N ₃	Calculé C 53,43	H 3,15%
	Trouvé „ 53,40	„ 3,25%

Edimbourg, Laboratoire de chimie médicale de l'Université.

¹⁾ A. 391, 53 (1912).

²⁾ D. R. P. 84891.

Synthèse de l'acide α -méthoxy-7-naphtoïque¹⁾

par A. Girardet²⁾.

(23. III. 31.)

Acide 1-hydroxy-7-naphtoïque.

On fait bouillir pendant 8 heures 5 gr. d'acide 1-amino-7-naphtoïque³⁾ dans 20 cm³ d'une solution saturée de bisulfite de sodium tout en introduisant un lent courant d'anhydride sulfureux. On filtre après refroidissement, décompose le bisulfite avec un excès d'acide fort, puis alcalinise à la soude caustique et évapore l'ammoniac formé. Après acidification, on extrait le dérivé à l'éther et cristallise dans l'alcool dilué. P. de f. 210°.

4,923 mgr. subst. ont donné 12,615 mgr. CO₂ et 1,84 mgr. H₂O

C₁₁H₈O₃ Calculé C 70,21 H 4,25%

Trouvé „ 69,87 „ 4,06%

Le dérivé diméthylé est obtenu de la même façon que le dérivé 8⁴⁾. Il cristallise dans l'alcool à 70% et fond à 72°.

2,89 mgr. subst. ont donné 6,37 mgr. AgI

C₁₃H₁₂O₃ Calculé OCH₃ 28,7 Trouvé OCH₃ 29,11%

Le dérivé monométhylé cristallise dans l'éther sec et fond à 214°.

4,992 mgr. subst. ont donné 13,01 mgr. CO₂ et 2,21 mgr. H₂O

4,41 mgr. subst. ont donné 5,28 mgr. AgI

C₁₂H₁₀O₃ Calculé C 71,28 H 4,94 OCH₃ 15,35%

Trouvé „ 71,01 „ 4,92 „ 15,81%

Edimbourg, Laboratoire de chimie médicale de l'Université.

¹⁾ Thèse Lausanne 1930.

²⁾ Swiss Ramsay Memorial Fellow.

³⁾ J. pr. [2] 42, 280 (1890).

⁴⁾ Soc. 1928, 1500.

Untersuchungen über die Membran der Sporen und Pollen V.

4. Zur Autoxydation der Sporopollenine

von Fritz Zetzse und Oskar Kälin.

(23. III. 31.)

Kürzlich¹⁾ erwähnten wir, dass das gelbe Pollenin von *Picea orient.* im Gegensatz zum *Lycopodium-Sporonin* beim Liegen an der Luft langsam ausbleicht. Es war anzunehmen, dass diese Veränderung durch Autoxydation bedingt sei. Wir haben daraufhin ein derartiges *Picea-Pollenin*, das seine ursprüngliche gelbe Farbe verloren und nach einer blassgelben Zwischenstufe eine bräunliche Farbe angenommen hatte, ebenso wie ein *Pinus-Pollenin*, das blassgelb geworden war, sowie ein *Lycopodium-Sporonin*, das seine bräunlichgelbe Farbe beibehalten hatte, analysiert. Diese drei Präparate eigneten sich zum Vergleich besonders gut, da sie gleichzeitig hergestellt waren und in demselben grossen Exsikkator über Calciumchlorid 2½ Jahre in offenen Schalen in dünner Schicht ausgebreitet gelagert hatten. Wenn wir auch auf Grund der Verfärbung mit veränderten Analysendaten für *Picea-* und *Pinus-Pollenin* gerechnet hatten, so überraschte uns doch der abnorm hohe Sauerstoffgehalt. Das autoxydierte *Picea-Pollenin* enthielt 67,6 statt ursprünglich 24,6%, das *Pinus-Pollenin* 64,9 statt 23,9% Sauerstoff.

Autoxyd. *Picea-Pollenin*:

0,1884 g Subst. (0,1868 aschefrei) gaben 0,2028 g CO₂ und 0,0448 g H₂O

0,1728 g Subst. (0,1714 aschefrei) gaben 0,1878 g CO₂ und 0,0421 g H₂O

Gef. C 29,62; 29,88 H 2,68; 2,73%

Autoxyd. *Pinus-Pollenin*:

0,1854 g Subst. (0,1829 aschefrei) gaben 0,2140 g CO₂ und 0,0526 g H₂O

Gef. C 31,91 H 3,22%

Die Betrachtung unter dem Mikroskope ergab als einzigen Unterschied gegenüber frisch dargestelltem Pollenin eine verringerte Durchsichtigkeit der Membranen. Das chemische Verhalten war aber stark verändert. Beide autoxydierten Pollenine lösten sich völlig in verdünnten Alkaliläugen mit gelbroter Farbe auf, wobei beim Erwärmen ein terpeninölarer Geruch auftrat. Ammoniak und Alkalicarbonatlösungen lösen auch beim Kochen nur teilweise, wobei der ungelöste Anteil zwar die Form der Pollen beibehält, aber dunkelbraun wird. Kalk- und Barytwasser lösen nicht, sondern färben rotbraun. Salz- und Schwefelsäure verändern die Form nicht, sondern bewirken auch nur Dunkelfärbung. 5- und 10-proz. Salpetersäure bewirkt auch bei minutenlangem Kochen keine sichtbare

¹⁾ Helv. 14, 63 (1931).

Veränderung, konz. Salpetersäure lässt bei tagelangem Stehen bei Raumtemperatur keine Veränderung bemerken, rauchende Salpetersäure löst innert 48 Stunden. Das Verhalten gegen Mineralsäuren entspricht demnach dem der nicht oxydierten Pollenine.

Aus schwach essigsaurer Kaliumjodidlösung wird nach einiger Zeit Jod ausgeschieden, Titanreagenz wird gelb gefärbt, so dass wenigstens ein Teil des aufgenommenen Sauerstoffs noch in Peroxydform vorzuliegen scheint. Beim schwachen Erhitzen im Tiegel oder auf dem Spatel verpuffen beide Oxydationsprodukte unter Kohleabscheidung und Bildung eines dichten, gelbgrünen, stechend riechenden Dampfes. Im Rohr erhitzt, zersetzt sich das höher oxydierte Picea-Pollenin bei 180—182° unter Schwarzbraunfärbung und Bildung eines gelben Destillates. Das weniger oxydierte Pinus-Pollenin zersetzt sich unter denselben Erscheinungen erst bei 194—198°. Die nicht oxydierten Pollenine zersetzen sich erst gegen 340°.

Von Pyridin wird ein Teil der oxydierten Pollenine mit dunkelgelber Farbe aufgenommen. Andere organische Lösungsmittel haben bei Raumtemperatur keinen sichtlichen Einfluss, beim Erhitzen zum Sieden färbt sich die Substanz je nach der Höhe des Siedepunktes mehr oder weniger rasch dunkelbraun.

Über die Art der Autoxydation können vorläufig keine Angaben gemacht werden. Die Auswertung der Analysen ergibt höchstens, dass das Verhältnis von C:H, das bei den unoxydierten Polleninen 5:8 ist, sich infolge der Autoxydation nach ca. 5:5 verschoben hat, so dass ein beträchtlicher Teil des Wasserstoffs wohl als Wasser entfernt wurde.

Im Gegensatz zu diesen Polleninen erwies sich das Lycopodium-Sporonin thermisch und im Verhalten gegen Alkalien usw. völlig unverändert.

0,1018 g Subst. gaben 0,2432 g CO₂ und 0,0816 g H₂O
 $C_{90}H_{142}O_{27}$ Ber. C 65,25 H 8,65%
 Gef. „ 65,15 „ 8,97%

Wir haben nun noch eine andere Probe Pinus-Pollenin, die ebenfalls 2½ Jahre, aber in einem lose verschlossenen Präparatenglase aufbewahrt wurde, analysiert und es analytisch und im Verhalten gegen obige Agentien unverändert befunden.

0,1532 g Subst. (0,1521 aschefrei) gaben 0,3748 g CO₂ und 0,1196 g H₂O
 $C_{90}H_{144}O_{24}$ Ber. C 67,11 H 9,02%
 Gef. „ 67,21 „ 8,80%

Wenn nicht oxydationsbefördernde bzw. hemmende Substanzen dieses verschiedene Verhalten bewirkt haben, so neigen wir zu der Ansicht, dass das Licht als fördernder Faktor auftrat. Denn die autoxydierten Proben wurden in der Nähe des Fensters aufbewahrt, während die nicht oxydierte Probe in einem nur schwach erhellten Schranke gelagert hatte und nur in dünnster Schicht an den Wänden verblasst war.

Wir geben diese Beobachtungen hier etwas ausführlich wieder, da sie u. E. eine gewisse praktische Bedeutung haben.

Die formerhaltenen Pollenine bilden ja die Grundlage der Pollenanalyse, bei der auf Grund der relativen Häufigkeit der in rezenten und subfossilen Böden und Ablagerungen gefundenen Pollenmembranen Rückschlüsse auf die Zusammensetzungen und Veränderungen der Pflanzengemeinschaften und daraus wieder auf Klimaveränderungen gezogen werden.

Unsere Beobachtungen zeigen nun, dass die Pollenmembranen u. U. leicht oxydabel sind, während die Sporenmembranen, wenn man das Beispiel des *Lycopodium-Sporonins* verallgemeinern darf, sehr viel widerstandsfähiger gegen Sauerstoff sind. Die Erhaltungsfähigkeit der Pollenine wird also — ganz abgesehen von statischen Faktoren¹⁾, wie der geringeren Dicke der meisten Pollenmembranen im Vergleich zu der der Sporenmembranen — geringer als bisher eingeschätzt werden müssen, vor allem in durchlüfteten Böden und Ablagerungen²⁾. Zudem ist es sehr wahrscheinlich, dass manche Pollenine noch leichter oxydabel sind als die von *Picea* und *Pinus*, die nach allen Erfahrungen in der Pollenanalyse zu den widerstandsfähigsten Polleninen gehören.

Ferner wird die Methode der Isolierung bzw. Anreicherung der Pollenmembranen aus den Bodenproben von Bedeutung sein. Meist bedient man sich hierzu der Behandlung mit Kalilauge, die aber, wie wir gezeigt haben, autoxydierte Pollenine auflöst, also der Beobachtung entzieht. Nach Vorstehendem wäre bei solchen Böden und Ablagerungen, die die Möglichkeit der Oxydation geboten haben, die weniger geübte Methode der Behandlung mit verdünnter Salpetersäure vorzuziehen.

Wir machen aber schliesslich noch darauf aufmerksam, dass die von uns festgestellte Autoxydation einiger Pollenine unter Bedingungen vor sich ging, die in der Natur selten verwirklicht sein dürften. Da unsere im Gange befindlichen Versuche, die sich den natürlichen Bedingungen möglichst nähern, langfristig sind, haben wir uns jetzt schon zur Mitteilung des Teilergebnisses entschlossen.

Bern, Institut für organische Chemie.

¹⁾ Vgl. hierzu *F. Zetzsche*. Die chemischen Grundlagen der Pollenanalyse. Mittlg. d. Naturf. Ges. Bern, 1928.

²⁾ Man hat in solchen, anfänglicher oder nachträglicher Oxydation zugänglich gewesenen Ablagerungen, wie Braunkohlen, Verwitterungshorizonten von Torflagern, rezenten Waldböden usw. häufig keine oder stark veränderte — sog. korrodierte bzw. desorganisierte — Pollenmembranen gefunden. Diese Erscheinungen wurden, besonders von *F. Kirchheimer*, Braunkohle 1930 Nr. 21; 1931 Nr. 7 durch Oxydationseinwirkungen zu erklären versucht. Es wäre bei künftigen Untersuchungen auf den Erhaltungszustand gleichfalls vorhandener Sporenmembranen zu achten. Wir haben jedenfalls in einigen Braunkohlen meist gut erhaltene Sporonine und schlecht erhaltene Pollenine feststellen können.

Über die Einwirkung von Formaldehyd auf Cellulose

von Max Schenk.

(24. III. 31.)

Einleitung.

Die Einwirkung von Formaldehyd auf native und regenerierte Cellulosen ist bisher noch recht wenig oder sozusagen gar nicht untersucht worden, obwohl zum Beispiel schon lange bekannt ist, dass Baumwolle durch geeignete Behandlung mit Formaldehyd an ihrer Quellfähigkeit in Wasser erheblich einbüsst, oder dass regenerierte Cellulosefaser durch die Einwirkung von Formaldehyd bedeutende Festigkeitszunahme erleiden kann. So wurden in technischer Hinsicht nach und nach einige Verfahren für die verschiedensten Zwecke der Celluloseverarbeitung unter Verwendung von Formaldehyd geschützt.

Der Übersicht halber seien die wichtigeren davon kurz beschrieben:

E. R. L. Blumer, Zwickau in Sachsen, D. R. P. 179 590 (25. November 1904), schützt ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Stärke und Cellulose, dadurch gekennzeichnet, dass man zwecks unmittelbarer Gewinnung von Formaldehydverbindungen der Stärke und Cellulose in fester Form auf Stärke, Cellulose, stärke- und cellulosehaltige Körper Formaldehyd bei Gegenwart derart verdünnter wässriger Alkalien, dass diese eine lösende Wirkung nicht ausüben, bei gewöhnlicher Temperatur einwirken lässt und nach beendeter Einwirkung die Alkalien und den überschüssigen Formaldehyd, gegebenenfalls nach erfolgter Neutralisation, durch Waschen mit Wasser entfernt. So erhaltene Formalin-stärke aus löslicher Stärke soll sich in kalter Natronlauge von 1—2° Bé klar auflösen und schon bei gewöhnlicher Temperatur Formaldehyd abspalten. Die Produkte kommen als Desinfektionsmittel, sowie in der Pharmazie und in der Textilindustrie zur Anwendung.

Escalier, Franz. Pat. 374 724, D. R. P. 197 965 (1906). Die Patentschrift beschreibt das Verfahren, welches unter dem Namen „Sthenosage“ bekannt geworden ist. Den nach den damaligen Verfahren (1906) hergestellten grobfädigen und schwachen Kunstseiden sollte durch die Behandlung mit Formaldehyd in konzentrierter essig- oder milchsaurer Lösung eine höhere Festigkeit verliehen werden. Die Trockenfestigkeit lässt sich allerdings bis zu 30%, die Nassfestigkeit bis zu 250% steigern, dies aber nur auf Kosten der Elastizität und der Dehnbarkeit des Fadens. Es sollen Mischungen von 1—10 Teilen Formaldehyd (40-proz.) mit 90—99 Teilen Essigsäure, oder von 5—25 Teilen Formaldehyd (40%), 5—15 Teilen Milchsäure und 90—60 Teilen Wasser verwendet werden; dann soll der Faden im Trockenschrank während einiger Stunden bei 40 bis 50 Grad entwässert, und schliesslich gewaschen und getrocknet werden. Das Verfahren hat sich aber nicht lange halten können.

Hans Karplus, Frankfurt a. M., D. R. P. 382 086 (3. Februar 1920). Verfahren zur Erhöhung der Festigkeit, insbesondere der Nassfestigkeit von Kunstseide, Stapelfaser und aus ihnen hergestellten Geweben, mit Hilfe von Aldehyden, insbesondere von Lösungen oder Dämpfen von Formaldehyd ohne Zusätze ausser gegebenenfalls Ammoniak oder sonstigen alkalisch reagierenden Stoffen bei 90 bis 160°, wobei der Aldehyd schon während des Herstellungsprozesses der Kunstseide der Spinnlösung oder dem Fällbad

oder beiden zugleich zugesetzt ist, oder der entstandene Faden nach Verlassen der Fällflüssigkeit sofort durch ein Bad von Aldehyden geführt wird. Durch nachträgliches Erhitzen auf 90—160° C soll der Faden dann an Nassfestigkeit um das zwei- bis dreifache zunehmen.

Van Bergen, D. R. P. 115 490, beschreibt ein ähnliches Verfahren.

I. G. Farbenindustrie A. G., Franz. Pat. 658 658 (26. Januar 1929). Verfahren zum Verbessern der Farbstoffaffinität der hydratisierten und sthenosierten Cellulose, insbesondere von Kunstseide, darin bestehend, dass man die Cellulose beziehungsweise die Kunstseide mit einem Gemisch von Formaldehyd, Harnstoff und Ammoniak (siehe auch Franz. Pat. 638 803, 1927) unter Zusatz von Salzen (z. B. Kochsalz) behandelt. Die Trocken- und Nassfestigkeit soll dadurch auf 30—100% erhöht werden.

Société de la Soie Artificielle de Paris (Schweiz. Pat. 74 231) behandelt die Kunstseide mit Trioxymethylen bei Gegenwart von Ferrichlorid und einer organischen Säure, ebenfalls zum Zwecke der Verbesserung der Wasserfestigkeit.

Heberlein & Co., A. G., Wattwil, Engl. Pat. 312 280 (23. Mai 1929) beschreibt ein Verfahren zum Immunisieren von Cellulose gegenüber substantiven Farbstoffen, indem die Cellulosefaser mit einem Gemisch von Eisessig, Essigsäure-anhydrid und einem Katalysator unter Zusatz von Formaldehyd oder eines solchen abgebenden oder bildenden Stoffes behandelt wird. Es wird nur schwach acetyliert, wobei betont wird, dass die Acetylierung selbst in keiner Weise durch den Zusatz des Formaldehydes gehemmt würde. Die Cellulose selbst soll in ihren äusseren Eigenschaften nicht im geringsten angegriffen werden.

Heberlein & Co., A. G., Wattwil, Franz. Pat. 692 273 (19. März 1930). Verfahren zur Herstellung von künstlichen Fäden, Bändern und Filmen aus regenerierter Cellulose, dadurch gekennzeichnet, dass man die Celluloselösungen (Viscose, Kupferammoniakverfahren) in stark mineralsaurem Bade verspinnt, welchem 5—10% einer 30-proz. Formaldehydlösung zugesetzt wird. Das Patent stellt eine wesentliche Verbesserung des *Lilienfeld*-Patentes (Schweiz. Pat. 122 788 vom 19. Juni 1926) dar, indem durch den Formaldehyd ein weitgehender Schutz vor dem Angriff der starken Mineralsäure auf die Faser ausgeübt werden soll.

J. Wanselin und *H. Hagberg*, Schwed. Pat. 29 116 (20. April 1909). Den Viscoselösungen oder dem Fällbad wird Formaldehyd zugesetzt zum Zwecke, die störenden Schwefelverbindungen, welche bei dem Verspinnen Bad und Luft verunreinigen, zu binden und der entstehenden Seide zugleich erhöhte Festigkeit zu geben.

S. A. Le Crinoid in Rouen. (Franz. Pat. 410 827, 1909). Den alkalischen Fällbädern wird Formaldehyd zugesetzt (Kupferammoniakverfahren), um die die Kontrolle des Spinnprozesses störende tiefblaue Kupfer-Alkali-Verbindung zu Kupfer oder Kupfer-Ioxyd zu reduzieren und um ebenfalls dem entstehenden Faden grössere Festigkeit zu verleihen.

Theodor Eck in Lodz, D. R. P. 236 297 (17. Juli 1909) beschreibt ein ähnliches Verfahren.

Tootal Broadhurst Lee Cy, D. R. P. 454 928 (1925) beschreiben ein Verfahren zum Mercerisieren und Pergamentieren von Baumwollgeweben und Garnen mit konzentrierten Schwefelsäurebädern, welchen Formaldehyd zugesetzt ist. Auf dieses Verfahren soll später im experimentellen Teil dieser Arbeit noch einmal zurückgekommen werden.

Von den wenigen bisher erschienenen wissenschaftlichen Abhandlungen über die Einwirkung von Formaldehyd auf Cellulose seien die Folgenden kurz beschrieben:

M. Samec und *S. Ferjancic*, Laibach, „Studien über Pflanzenkolloide XII; über die Einwirkung von Formaldehyd auf Cellulose¹⁾“. Die Forscher nehmen an, dass Formaldehyd mit Cellulose und ihren Derivaten nur dann reagiert, wenn sie in den emulsoiden Zustand übergeführt ist. Dabei geht das Färbemögen mit Jod verloren, kehrt aber beim Auswaschen oder nach einer Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure wieder. Die Sulfolyse der Cellulose verläuft in Gegenwart von Formaldehyd anders als ohne ihn und führt in Kürze zu niedrig molekularen Derivaten, wobei anderseits eine Verkohlung

¹⁾ Kolloidchem. Beihefte 14, 209 (1921).

vermieden wird. Ähnliche Reaktionen fanden die Forscher mit Cellulosedextrinen. Es wird angenommen, dass der Formaldehyd unter Sprengung von O-Ringen und Bildung von Oxymethylengruppen an die Cellulose gebunden wird, und dass in der Cellulosemolekel die „innere Anhydrierung unter Beteiligung von Hydroxylgruppen benachbarter Glucosereste erfolgt sei.“

L. Meunier und *R. Guyot*, „Sur les propriétés hydrophiles des fibres celluloses sthénosées¹⁾“. Die Verfasser gehen von der Ansicht aus, dass die hydrophilen Eigenschaften der Cellulosefasern durch die Zahl der freien Hydroxyle festgelegt sind. Sie nehmen an, dass unter dem Einfluss des Formaldehyds die OH-Gruppen in $-O-CH_2-O-$ Gruppen umgesetzt werden. Es wird auf Grund des Patentes von *Escalier* (1906) der Einfluss der Säure auf den Grad der Sthenosage untersucht, wobei die Verfasser zu folgendem Schluss gelangen: Unter dem Einfluss der Säure (Phosphorsäure) wird die Cellulose in der Wärme partiell in Hydrocellulose umgewandelt, wodurch zunächst die Zahl der freien Hydroxyle wächst. Die Säure wirkt beim Verdunsten des Wassers in konzentrierterer Form und unter dem Einfluss höherer Temperatur als Katalysator. Unter Benützung der Theorie von *Mark* und *Meyer*²⁾, dass die einzelnen Krystallite der Cellulose aus einem System von parallel gerichteten Glucoseresten sich zusammensetzen, wird vermutet, dass die beiden mit dem Formaldehyd reagierenden Hydroxylgruppen zwei verschiedenen Glucoseketten angehören, und zwar im Hinblick darauf, dass die einzelnen Krystallite durch das Sthenosieren gefestigt sind und durch kein Dispersionsmittel mehr desaggregiert werden können.

R. Gaebel, Berlin³⁾ glaubt, dass die Sthenosage auf einer oberflächlichen Wirkung beruhe, und dass, wenn die Oberfläche der Faser einmal verletzt wäre, der Faden wieder die ursprüngliche Wasserempfindlichkeit aufweise.

Cross und *Bevan*⁴⁾ untersuchen ebenfalls die Einwirkung des Formaldehyds auf Kunstseide beim Sthenosieren und vergleichen die Trocken- und Nassfestigkeiten, sowie die Elastizität vor und nach der Sthenosage⁵⁾.

*C. Mennell*⁶⁾ stellt fest, dass die Anfärbbarkeit mit substantiven Farbstoffen von mit Schwefelsäure und Formaldehyd behandelter Cellulose (Baumwolle) stark von ihrem ursprünglichen Hydratationsgrad abhängt. Es wird eine Methode beschrieben, um den Mercerisationsgrad verglichen mit der nicht mercerisierten Ware zu bestimmen. Als Bad wird eine Lösung von 520 cm³ Schwefelsäure v. spez. Gew. 1,600 in 260 cm³ 40-proz. Formaldehyd angegeben; diese Mischung besitzt das spezifische Gewicht von ca. 1,375. Die zu bestimmenden Muster werden während 2 Minuten bei Zimmertemperatur in dieser Lösung belassen, dann gut gewaschen und mit Sodalösung neutralisiert. Ausgefärbt wird in kochender soda-alkalischer Farbflotte mit Chlorazol Sky Blue GW (Chloraminreinblau FF). Die Stärke der Flotte an Farbstoff berechnet sich zu ca. 0,1% des angewandten Gewichts an Baumwolle, wobei zum Beispiel ein gut mercerisiertes Muster ca. 0,8% Farbstoff aufnimmt. Die Tiefe der Färbung wird mit Testpräparaten verglichen und so der Mercerisationsgrad bestimmt.

Erst in neuester Zeit wurden einige Versuche unternommen, die wissenschaftliche Seite des Problems zu erforschen. So haben die Forscher *M. Samec* und *Ferjancic*⁷⁾ im Jahre 1920 versucht,

¹⁾ C. r. **188**, 506—508 (1929).

²⁾ B. **61**, 593 (1928).

³⁾ Technologie der Textilfasern, „Kunstseide“ von *R. O. Herzog*, S. 183.

⁴⁾ J. Soc. Chem. Ind. **1908**, 1189.

⁵⁾ Über Sthenosage siehe auch unter: *Chas. E. Mullin*, Acetate Silk and its dyes (1927), S. 45; *W. Weltzien*, Chemische und Physikalische Technologie der Kunstseiden (Akad. Verlagsgesellschaft Leipzig 1930), S. 478.

⁶⁾ J. Textile Inst., **17**, 247 (1926).

⁷⁾ l. c.

Einwirkungsprodukte von Formaldehyd auf Cellulose darzustellen, oder die Art einer solchen Einwirkung einem näheren Studium zu unterwerfen. Weiterhin erschien im Jahre 1929 eine Arbeit von *L. Meunier* und *R. Guyot*¹⁾: „Sur les propriétés hydrophiles des fibres cellulosiques sthénosées“, in welcher versucht wird, die Verminderung der hydrophilen Eigenschaften der sthenosierten Cellulose chemisch zu deuten.

Leider ist dieses ganze Gebiet noch so wenig untersucht, dass es heute noch nicht möglich ist, eine direkte und einwandfreie Erklärung für die Art der Veränderung der Cellulose durch Formaldehyd abgeben zu können. Es ist aber sicher, dass eine genauere Bearbeitung in dieser Richtung weiteres wertvolles Material zur Ermittlung der Konstitution der Cellulose, welche doch heute noch so unbekannt und viel umstritten ist, liefern wird.

Es sollen im nachfolgenden einige wenig bekannte und zum Teil neue vom Verfasser erstmals ausgeführte Versuche beschrieben resp. kritisch betrachtet werden, welche in ihrem Resultat allerdings vorläufig noch keinen Anspruch darauf erheben können, bahnbrechend an der Konstitutionserforschung der Cellulose teilzunehmen; sie sollen lediglich als Anregung zu weiteren Untersuchungen, welche auch vom Verfasser weitergeführt werden, dienen.

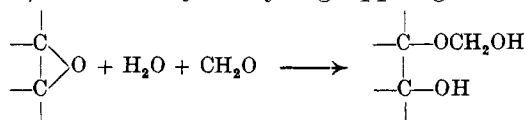
Wissenschaftlicher Teil.

M. Samec und *A. Mayer*²⁾ haben festgestellt, das Formaldehyd mit Stärke eine lockere Verbindung gibt, ohne dass die Stärke etwa abgebaut wird, „wahrscheinlich durch Anlagerung des Formaldehyds unter Öffnen von Sauerstoffringen“, wodurch die Stärke erhöhte Hydrophilie erlangt, aber an Fähigkeit, mit einer Lösung von Jod in Kaliumjodid eine Färbung zu geben, verliert. Unter ähnlichen Bedingungen erhielten sie aber mit Cellulose keine solche Wirkung. Erst wenn die Cellulose in emulsoidem Zustande (durch konz. Schwefelsäure) mit Formaldehyd behandelt wird, können gewisse Analogien mit der Stärke festgestellt werden. Löst man die Cellulose das eine Mal in konz. Schwefelsäure und das andere Mal in konz., Formaldehyd enthaltender Schwefelsäure, so können bedeutende Unterschiede beobachtet werden. Im ersten Falle löst sie sich glatt zu einer homogenen, hoch viskosen Flüssigkeit, welche aber bald an Zähigkeit verliert; die Cellulose selbst wird zunächst unter teilweiser Verkohlung zu Dextrinen von der Molekulargrösse ca. 7000 abgebaut und schliesslich zu Produkten von einer mittleren Molekulargrösse von ca. 2400. Im zweiten Falle entstehen zunächst klumpenförmige Zusammenballungen und schliesslich eine relativ wenig zähe

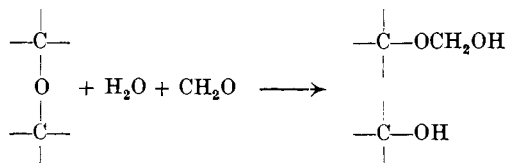
¹⁾ l. c.

²⁾ Kolloidchem. Beihefte 13, 165 (1920).

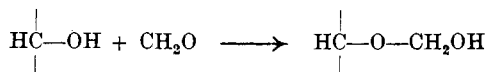
Flüssigkeit, deren Viscosität nur langsam abnimmt; es bilden sich vorerst Dextrine von der Molekulargrösse ca. 3200—4000, welche erst nach längerer Einwirkung und ohne Verkohlung weiter abgebaut werden und sich nach der Ausfällung durch Wasser in Alkohol im Gegensatz zu ersteren ohne Gallertbildung klar auflösen. Diese Tatsachen sprechen dafür, dass der Formaldehyd eine Desaggregation der Cellulosekomplexe stark befördert. Analoge Resultate erhielten die beiden Forscher (*Samec* und *Ferjancic*) auch mit Cellulosedextrinen. Sie schliessen daraus, dass der Formaldehyd nur auf die emulsierte Cellulose einwirkt, währenddem Cellulose in suspensioier Form, im Gegensatz zur Stärke, nicht angegriffen wird. Die Forscher nehmen nun, auch unter Berücksichtigung der Färbbarkeit der entstehenden Produkte mit Jod in Kaliumjodidlösung analog zur Stärke an, dass „bei der Einwirkung des Formaldehyds auf Cellulose eine Anlagerung des Aldehyds unter Sprengung von Sauerstoffringen“ entsteht, so dass Oxymethylengruppen gebildet werden.



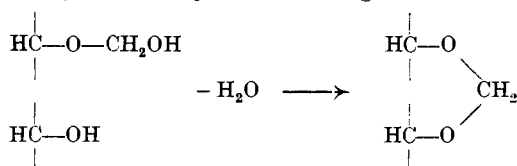
resp. zur Deutung der Desaggregation durch Formaldehyd-Schwefelsäure



oder es liesse sich auch denken, dass die freien Hydroxylgruppen des Cellulosekomplexes unter dem wasserentziehenden Einfluss der Schwefelsäure verestert werden unter Bildung eines Oxymethylcelluloseäthers von der Form



Dieser Äther kann selbstverständlich noch weiter so reagieren, dass eine solche Oxymethylgruppe mit einer benachbarten oder stereochemisch nahen Hydroxylgruppe unter Wasseraustritt sich zu vereinigen vermag, ähnlich wie z. B. Äthylalkohol mit Formaldehyd unter dem Einfluss von Calciumchlorid und Salzsäure in den entsprechenden Methylen-diäthyläther übergeht:



Wie weit die eine oder andere Art dieser direkten chemischen Reaktionsbeteiligung des Formaldehyds als wahrscheinlich angenommen werden darf, muss durch ferneren Ausbau der vorliegenden Resultate oder durch Erforschung anderer verwandter Vorgänge noch weiter untersucht werden.

Es ist bekannt, dass Methyl- oder Äthyl- oder auch Propylalkohol u. a. mit 40-proz. wässriger Formaldehydlösung nach der Proportion 2 Mole Alkohol plus 1 Mol Formaldehyd sich mittels Calciumchlorid oder entwässertem Natriumsulfat nicht zum entsprechenden Formal zu kondensieren vermögen. Es bedarf einer Spur freier Salzsäure, deren katalytische Wirksamkeit dann den Vorgang spontan beeinflusst. Es ist mir in zahlreichen Versuchen aufgefallen, dass die Immunisierung der Cellulose gegenüber substantiven Farbstoffen (Verminderung der Hydrophilie) durch Formaldehyd um so rascher und intensiver erreicht wird, je mehr freie Salzsäure dem Prozess zur Verfügung steht; dabei kommt es weniger auf die Wasserstoffionenkonzentration als auf eine spezifische Wirkung der Salzsäure selbst an. Es ist im allgemeinen jedoch zu betonen, dass die Immunisierung hauptsächlich in Gegenwart einer Säure vor sich gehen kann. Mineralsäuren ergeben schon nach wenigen Sekunden starke Immuneffekte (resp. Verminderung der Quellfähigkeit), organische in der gleichen Zeit schwächere. Auch Salze, deren Anion einer starken Säure entspricht und welche leicht dissoziieren, wie z. B. Zinkchlorid, wirken in dieser Beziehung als Katalysatoren. Trotz allem aber wirkt keine Säure so intensiv wie Salzsäure. Übrigens habe ich auch mit anderen Aldehyden als Formaldehyd bereits ähnliche Effekte von geringerer Intensität z. B. Acetaldehyd erhalten können, wobei auch wieder der spezielle Einfluss der Salzsäure aufgefallen ist.

Legt man nun der folgenden Betrachtung die erfahrungsgemäss erlaubte Auffassung zugrunde, dass die hydrophilen Eigenschaften der Cellulose mit zunehmender Besetzung der freien Hydroxylgruppen durch Veresterung oder Verätherung nahezu proportional abnehmen (s. *Meunier* und *Guyot*¹⁾), so scheint es in Analogie zur Methylalbildung sich zu rechtfertigen, in diesem Falle direkt eine Verätherung der Cellulose durch Formaldehyd unter Bildung des oben erwähnten Oxymethyl-celluloseäthers anzunehmen.

Diese Reaktionsart hat nun aber nicht das geringste zu tun mit der durch *Samec* und *Ferjancic* mittels Schwefelsäure und Formaldehyd untersuchten, d. h. höchstens so weit, als man beweisen könnte, dass unter dem Einfluss der hochkonzentrierten Schwefelsäure und des Formaldehyds der Angriff des letzteren auf die Sauerstoffbrücken, welche die Hexosen- oder Biosen-Molekeln verbinden,

¹⁾ l. c.

vor sich geht, d. h. dass die Bindung —C—O—C— durch den Formaldehyd gelöst wird zu —C—OH und $\text{—C—OCH}_2\text{OH}$. Es wäre aber sehr wohl auch denkbar, dass unter diesen Bedingungen die freien Hydroxylgruppen zunächst veräthert werden und dass in der Folge die Schwefelsäure auf den neuen Komplex direkt nur bis zur Molekulargrösse 3200—4000 unter Spaltung gewisser Bindungen einwirkt, indem die entstandenen depolymerisierten Verbindungen dem Einfluss der Schwefelsäure stärker widerstehen, als das aus reiner Cellulose erhaltene Abbauprodukt. Eine Stütze einer solchen Auffassung scheint auch die Tatsache zu sein, dass beim vollständigen Abbau durch die konz. Schwefelsäure bei der Verwendung von Formaldehyd keine Verkohlung auftritt. Es ist weiterhin sehr interessant, dass in einem Falle (konz. Mineralsäure + Formaldehyd) eine Celluloseverbindung entsteht, welche grosse Affinität zu substantiven Farbstoffen (in noch viel grösserem Masse als gewöhnliche stark hydratisierte resp. mercerisierte Cellulose) besitzt. Es gelingt z. B. leicht, auf ein mit Schwefelsäure + Formaldehyd behandeltes Baumwollgewebe bis zu 20% Farbstoff (z. B. Chloraminreinblau FF) in der Kälte aufziehen zu lassen, wobei der Farbstoff mit grosser Geschwindigkeit auf die Faser schiesst, währenddem dies mit einer entweder mit Schwefelsäure allein oder mit Natronlauge mercerisierten Cellulose nicht möglich ist. Im anderen Falle bildet sich ein Produkt, welches gegenüber substantiven Farbstoffen weitgehendst immun ist (sthenosierte Cellulose, mit Formaldehyd und Salzsäure behandelte Cellulose usw.). Es besteht also sicher kein Zweifel darüber, dass sich diese beiden nach verschiedenen Methoden erhaltenen Produkte mit entgegengesetzten Eigenschaften sowohl chemisch als auch physikalisch unterscheiden; infolgedessen muss auch die Art der Einwirkung in beiden Fällen als verschieden angesehen werden.

Es ist sogar die Auffassung schon ausgesprochen worden, dass der Formaldehyd eine kondensierende und molekelverkettende Wirkung auf die Cellulose ausüben soll (*Meunier* und *Guyot*¹⁾). In dieser Arbeit wird auf die Polymerisationstheorie im Sinne von *Staudinger*²⁾, sowie speziell von *Meyer* und *Mark*³⁾ Bezug genommen, d. h. die einzelnen Krystallite formieren sich aus einem Komplex von parallel gerichteten Cellobioseresten. Es wird nun ohne weitere Auslegung die Annahme ausgesprochen, der Formaldehyd verestere sich mit zwei Glucose-hydroxylen, welche zwei verschiedenen Ketten angehören sollen, mit der an sich wohl richtigen Begründung, das

¹⁾ l. c.

²⁾ 2. Mitt. Helv. **7**, 23 (1924), bis 31. Mitt. **12**, 1107 (1929); B. **53**, 1073 (1920), bis 33. Mitt. B. **63**, 222 (1930).

³⁾ B. **61**, 593 (1928); Z. physikal. Ch. (B.) **2**, 115 (1929); siehe auch *A. L. Bernoulli*, *Max Schenk* und *Werner Hagenbuch*, Helv. **13**, 536 (1930).

sthenosierte Produkt lasse sich durch kein Dispersionsmittel desaggregieren. Weiterhin wird für das Zustandekommen der Sthenosage vorausgesetzt, dass die Cellulose durch Säureeinwirkung zuerst hydratisiert werden muss, indem die Zahl der freien Hydroxylgruppen vermehrt werde. Beim Verdampfen des überschüssigen Wassers soll sich dann die Säure konzentrieren und die Methylierung in diesem Zustande katalysieren.

Dass diese Auffassung vielleicht nicht ganz genau den Tatsachen entspricht, erhellt schon daraus, dass schon ein Gemisch von Eisessig und Essigsäure-anhydrid mit wenig Hexamethylentetramin native Cellulose ohne Hydrolysierung in kurzer Zeit immunisieren kann.

Die englische Patentschrift 302 280 ¹⁾ beschreibt ein solches Verfahren zur Herstellung von acetylierten Cellulosefasern, welche gegen substantive Farbstoffe immun sind. Das Verfahren besteht darin, dass Baumwolle oder Kunstseide mit einem Gemisch von Eisessig, Essigsäure-anhydrid, Katalysator (Schwefelsäure oder Zinkchlorid) und Formaldehyd, oder Formaldehyd-abgebender Substanzen behandelt wird. Entgegen der in der englischen Patentschrift 7773 vom Jahre 1915 angeführten Behauptung, dass Cellulose durch ein solches Schwefelsäure enthaltendes Gemisch schnell unter Zerstörung des Gewebes angegriffen werde, ist angeführt, dass die Cellulose „will remain completely intact“, äusserlich ganz unverändert bleibe. Die Behauptung aber „the acetylation itself is in no way hindered by the addition of formaldehyde“, die Acetylierung selbst werde durch die Zugabe des Formaldehyds nicht gehemmt, ist nach meinen eingehenden Untersuchungen unter keinen Umständen als richtig anzusehen.

Sowohl native (Baumwolle), als auch regenerierte (Viscoseseide) Cellulose wurde unter verschiedensten Umständen mit einem Gemische von Eisessig, Essigsäure-anhydrid und einem Formal (in diesem Falle Methylen-dipropyläther, welcher durch die Säure in seine Komponenten Formaldehyd und Propylalkohol zerlegt wird) bei verschiedener Temperatur und Reaktionszeit behandelt. Der Zusatz eines Katalysators wurde vermieden, damit bestimmt mit einer stärkeren Hydrolyse nicht gerechnet werden musste. Stets erwies es sich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit unter Umständen ganz erheblich durch den Formaldehydzusatz sank. Ausserdem nahm die Reaktionsgeschwindigkeit mit vermehrtem Formaldehydzusatz stetig ab, was darauf hinzuweisen scheint, dass sich der Formaldehyd nicht katalytisch, sondern chemisch am ganzen Vorgang beteiligt. Zudem ist es mir bis jetzt noch nicht gelungen, mit einem oben beschriebenen Formaldehyd enthaltenden Gemisch bei 100° C mehr als 48% Essigsäure in die Cellulose einzuführen, obwohl die Faser,

¹⁾ l. c.

wenn auch stark gequollen, sogar nach 1000 Stunden bei 100° C ihre Struktur noch nicht verloren hatte.

Es ist also sehr wohl denkbar, dass unter dem wasserentziehenden Einfluss des Anhydrids und der katalytischen Wirkung der Säure die Cellulose mit dem Formaldehyd verestert wird.

Verestert man z. B. regenerierte Cellulose in einem Gemisch von Eisessig und Essigsäure-anhydrid bei 100° C oder 122° C, so kann man leicht feststellen, dass die Cellulose schon nach 100 Stunden zu quellen beginnt und dass sie nach 400 bzw. 250 Stunden schon so stark gelatiniert ist, dass sie mit einem hakenförmig gebogenen Glasstabe nicht mehr als zusammenhaltendes Strängchen aus dem Reaktionsgefäss herausgehoben werden kann. Zudem kann man schon nach kurzer Zeit durch Herauspipettieren der Flüssigkeit und Verdünnen derselben mit Wasser aus der entstehenden Trübung ersehen, dass sich eine gewisse unter Umständen beträchtliche Menge Stoff (Acetyl-cellulose) von der Faser abgelöst hat. Mit fortschreitender Veresterung wird dieser gelöste Anteil immer grösser, bis schliesslich das ganze Gemisch eine homogene Lösung geworden ist. Bei einem Acetylierungsgrad von z. B. 30% (Essigsäure) ist der ausgewaschene und getrocknete Faden vollständig matt und brüchig.

Verestert man aber bei Gegenwart von Formaldehyd, dann quillt die Faser viel langsamer und die Acetylierung wird stark verzögert. Selbst nach 700 Stunden (bei 100° C) ist der gelöste Anteil sehr gering, der Faden selbst allerdings auch gequollen, er kann aber immer noch als zusammenhängender, ganzer Strang trotz robuster Nachbehandlung erhalten werden. Die ausgewaschene und getrocknete Faser ist bei einem Acetylierungsgrad von 30% (Essigsäure) noch glänzend und relativ reissfest.

Die durch den Formaldehyd verursachte Verzögerung bewirkt weiterhin, dass die erste Stufe in der Kurve für die Reaktionsgeschwindigkeit¹⁾ noch besser und schöner zum Vorschein kommt, als es bei Benützung eines gewöhnlichen Acetylierungsgemisches der Fall ist. Das Minimum für den Differentialquotienten aus dem Acetylierungsgrad nach der Zeit dx/dt liegt hier bei ca. 9,2% Essigsäure (theoretisch beträgt der Essigsäuregehalt für $(C_{24}H_{39}O_{20})(COCH_3)$ 8,70%), was sich durch wiederholte Versuche immer wieder bestätigte.

Zur näheren Untersuchung der mit Eisessig-Essigsäure-anhydrid-Formaldehyd behandelten Cellulose wurde deren Quellung in Natronlauge verschiedener Konzentration gemessen. Gewöhnliche, unbehandelte Viscosekunstseide zeigt in dieser Beziehung das bekannte Bild: Mittlere lineare Quellung in reinem Wasser ca. 28%, bei zunehmender Natronlaugekonzentration starker Anstieg der Quel-

¹⁾ Helv. 13, 560 (1930).

lungskurve bis zu einem Maximum (180%) bei 2,5-n. Natronlauge, dann allmähliches Absinken bis auf rund 70% für 10-n. Natronlauge. Die gleiche mit Essigsäure plus Essigsäure-anhydrid behandelte Viscoseseide (bis zum Acetylwert von 10% Essigsäure verestert) zeigt ein ähnliches Bild, nur sind die Werte um 10—20% höher, weil durch die 6-stündige Behandlung bei 100° C leichte Hydrolyse eingetreten ist. Die gleich, aber unter Formaldehydzusatz behandelte Viscose zeigt nur noch undeutlich ein Maximum, ihre Quellungswerte liegen ganz bedeutend unter denjenigen der beiden vorigen Seiden; vergrößert man den Formaldehydzusatz prozentual im Acetylierungsgemisch, so sinkt die Quellungskurve bei gleicher Zeit und gleicher Temperatur nahezu proportional ab. Bei eingehender Betrachtung dieser Tatsache scheint es nun nicht ausgeschlossen, die Immunisierung durch den Formaldehydzusatz so zu leiten, dass eine Celluloseverbindung entsteht, deren Quellungskurve in Natronlauge verschiedener Konzentration von Null stetig bis zu einem maximalen Wert für grösste Natriumhydroxyd-Konzentration ansteigt, was bedeuten würde, dass die Natronlauge dann keinen spezifischen Einfluss (Bildung des Natrium-Cellulosates) auf diesen Körper mehr ausübt, sondern dass sie lediglich noch als Elektrolyt quellend wirkt. Späteren Versuchen soll die detaillierte Kontrolle dieser Auffassung reserviert bleiben.

Es ist kaum anzunehmen, dass lediglich die Kondensierung (nach der Auffassung von *Meunier* und *Guyot*¹⁾), resp. Verkettung benachbarter Molekeln oder Glucosegruppen der Natronlauge den Eintritt versperren soll. Denn geht man von der Tatsache aus, dass die Quellbarkeit (Hydrophilie) mit zunehmender Besetzung der OH-Gruppen mit Säureradikalen resp. Alkoholresten abnimmt und dass gerade die Celluloseäther wie z. B. Äthylcellulose²⁾ auch durch Behandeln mit 25-proz. Alkalilauge nicht vollständig verseift werden, dann wird erst recht wahrscheinlich, dass es sich auch hier um Äther (in diesem Falle Oxymethyl-cellulose) handelt, und zwar wahrscheinlich mit doppelt an die Cellulose gebundener Oxymethylengruppe, $\text{—C—O—CH}_2\text{—O—C—}$, wobei nicht, wenigstens vorderhand, gesagt werden kann, ob die beiden, die reagierenden Hydroxyle tragenden Kohlenstoffatome der Cellulose miteinander direkt verbunden sind oder ob sie gar zwei ganz verschiedenen Ketten angehören.

Um den Einwand zu beseitigen, die Quellung in Natronlauge könne nicht direkt als Masstab für die chemische Einwirkung der Natronlauge auf die Cellulose gelten, wurde auch die direkte Absorption durch die Cellulose in Natronlauge nach *Vieweg*³⁾ gemessen.

¹⁾ l. c.

²⁾ s. *Ullmann*, 2. Aufl., Band I, S. 751; *Wedorf*, *Kunststoffe* **10**, 113 (1920).

³⁾ *Ber.* **40**, 3876 (1907) und *Ber.* **41**, 3269 (1908).

Dabei wurde gefunden, dass die Absorption durch immunisierte Cellulose (nach 4 Stunden) wesentlich geringer ist als diejenige durch unbehandelte Cellulose. Lässt man hingegen die Natronlauge länger (24 Stunden) einwirken, so steigt die Absorption noch etwas, erreicht aber den Wert für unbehandelte Seide nicht mehr. Wäscht man nun die Seide nach 72stündiger Einwirkung der Natronlauge mit Wasser gründlich aus, unter gleichzeitiger Neutralisation mit Schwefelsäure, so findet man, dass der Immuneffekt etwas zurückgegangen ist, die Anfärbbarkeit mit substantiven Farbstoffen aber immer noch sehr weit unter derjenigen des unbehandelten Materials liegt. Lässt man dieses ausgewaschene Produkt anderseits in 10-proz. Natronlauge (maximale Quellung) wieder quellen, so findet man, dass die Quellbarkeit trotz der starken Mercerisation nicht grösser geworden ist. Dies beweist deutlich, dass die mit Formaldehyd eingegangene Verbindung sehr stabilen Charakter hat, wenn man bedenkt, dass z. B. Acetylcellulose (Triacetat) schon durch kalte, normale Natronlauge nach einer Stunde vollständig verseift wird. Die Beständigkeit des Quellungsgrades ist eine merkwürdige Tatsache, welche grössere Beachtung verdient und sehr eingehend untersucht werden sollte. Die vorliegenden Untersuchungen werden in dieser Richtung fortgesetzt und es sollen später an dieser Stelle weitere Einzelheiten und neue Versuche mitgeteilt werden.

Es handelt sich bei der Immunisierung resp. dem Sthenosieren nicht, wie *R. Gaebel*¹⁾ annimmt, um eine oberflächliche Wirkung; denn die mikroskopische Prüfung hat klar ergeben, dass auch die geschnittenen Faserenden nicht stärker quellen als die ganze, geschlossene Faser selbst, was sie mit unveränderter Cellulose im Kern wohl tun müsste; oder es müsste doch gerade in 10-proz. Lauge aus dem Faserende die vom Formaldehyd nicht angegriffene Cellulose herausquellen, was sie aber auch nach längerer Einwirkung der Lauge nicht tut. Somit dürfte die obige Ansicht prinzipiell widerlegt sein.

Experimenteller Teil.

A. Über die Einwirkung starker Schwefelsäure und Formaldehyd auf Cellulose.

Erster Versuch: Gewöhnlicher, nicht mercerisierter Baumwollkaliko wurde bei einer Temperatur von 17,5° C während 60 Sekunden der Einwirkung eines Gemisches einerseits von 360 g konz. reiner Schwefelsäure mit 80 g destilliertem Wasser und anderseits von 360 g reiner, konz. Schwefelsäure, 40 g destilliertem Wasser und 40 g 40-proz. Formaldehyd durch Eintauchen ausgesetzt, dann in fliessendem Wasser während 4 Stunden gewaschen und schliesslich in halbfeuchtem Zustande geplättet²⁾. Im ersten Falle zeigt das

¹⁾ l. c.

²⁾ s. *Tootalpatent* l. c.

mikroskopische Bild deutlich die vollständige Verschmelzung der einzelnen Fäden und Zwirne, welche als solche fast nicht mehr erkennbar sind, so dass (bei makroskopischer Betrachtung) kein direktes Licht zwischen den Zwirnen mehr durchkommen kann. Äusserlich ist das Gewebe pergamentartig steif geworden und sieht wie stark gestärkt aus (siehe Figuren 1, 2 und 3 auf Tafel I). Das mit Formaldehyd behandelte Gewebe lässt im Mikroskop noch sehr wohl die einzelnen Fibrillen scharf erkennen; das Gewebe sieht äusserlich wie Leinengewebe aus, die einzelnen Zwirne scheinen sich etwas zusammengezogen zu haben. Man erkennt leicht aus den mikroskopischen Bildern die starken Unterschiede.

Die Anfärbbarkeit¹⁾ ist durch Formaldehyd ganz enorm gesteigert worden, was durch folgenden Versuch kurz bestätigt werden soll.

Zweiter Versuch: Gewöhnlicher, nicht mercerisierter Baumwollkaliko wird einerseits der Einwirkung eines Gemisches von 240 g reiner, konz. Schwefelsäure mit 160 g destilliertem Wasser und andererseits von 240 g konz., reiner Schwefelsäure, 80 g destilliertem Wasser und 80 g 40-proz. Formaldehyd in verschiedenen Zeiten unterworfen. Nach dem Auswaschen und Trocknen wird gefärbt mit Chloraminreinblau FF, Chlorantinlichtrot 5 BL und Direktgelb C jeweils in gleicher Farbflotte (s. Fig. 4, Tafel I).

Dritter Versuch: Lufttrockene Filtrierpapierstreifen werden während 10 Sekunden in (I) Mischung 160 g Wasser plus 140 g reiner, konz. Schwefelsäure und (II) in Mischung 80 g Wasser, 80 g 40-proz. Formaldehydlösung und 240 g konz. Schwefelsäure eingetaucht und dann während 12 Stunden in fliessendem Wasser gewaschen und zusammen mit unbehandeltem Typ in gemeinsamer, sehr verdünnter Flotte während 5 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur mit Chloraminreinblau FF gefärbt, dann 2 Stunden gewaschen und schliesslich getrocknet.

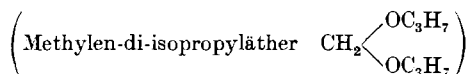
Der Effekt (siehe Fig. 5, Tafel II) ist ganz enorm. Das nur mit Schwefelsäure behandelte Muster besitzt immer noch fast die gleiche Farbstoffaffinität, wie das unbehandelte, während das unter Zusatz von Formaldehyd erhaltene Produkt soviel Farbstoff aufgenommen hat, dass es den metallischen Schimmer des festen Farbstoffes angenommen hat, was leider in der Photographie nicht zur Geltung gebracht werden kann. Trotz dieser hohen Konzentration lässt sich der Farbstoff auch durch Seifen nicht mehr entfernen.

Diese Versuche bestätigen lediglich bekannte Tatsachen und werden hier des Interesses wegen erwähnt; es spielt übrigens für die verschiedene Einwirkung mit und ohne Formaldehydzusatz die Art und Herkunft des Zellstoffes keine wesentliche Rolle, wichtig ist nur sein Hydratationsgrad, wie ich verschiedentlich nachprüfen konnte.

¹⁾ s. auch Literaturbesprechung.

B. *Einwirkung von Eisessig-Essigsäure-anhydrid-Formaldehyd-Gemischen.*

Erster Versuch: In den nachfolgenden Versuchen wird anstatt wässriger Formaldehydlösung eine wasserfreie Verbindung von Formaldehyd mit Isopropylalkohol



verwendet, welche Formaldehyd in saurer Lösung wieder abspaltet. Es wurde allerdings gefunden, dass Anwesenheit von Wasser die Reaktion nicht verunmöglicht, jedoch ist es zum Studium der Veresterung vorteilhafter, das Wasser von vorneherein auszuschalten.

Je 6 g lufttrockene Viscoseseide werden im elektrischen Thermostaten bei einer Temperatur von 100° C mit einer Mischung von:

A. 100 cm³ Eisessig + 30 cm³ Essigsäure-anhydrid

B. 100 cm³ Eisessig, 30 cm³ Essigsäure-anhydrid + 4 g Methylen-di-isopropyläther, behandelt.

Nach 24 Stunden wird die Lösung A gelblich, B bleibt farblos. Nach 72 Stunden nimmt die Lösung A eine braungelbe Farbe an, die Viscoseseide beginnt langsam zu gelatinieren; Lösung B wird schwach gelblich, die Viscoseseide ist noch wenig gequollen. Nach 150 Stunden ist die Cellulose in A so stark gelatinisiert, dass die Strängchen nur schwer aus dem Reaktionsgefäß herauszuheben sind; an der Wandung des Reaktionsgefäßes hat sich bereits ein Ring von festem Celluloseacetat abgeschieden. Die Lösung gibt mit Wasser verdünnt einen starken Niederschlag; die ausgewaschene und getrocknete Seide ist vollständig matt und sehr brüchig. In B zeigt sich hingegen nach 150 Stunden ein anderes Bild: Die Lösung ist schwach gelb, mit Wasser verdünnt gibt sie nur eine schwache Trübung, die Seide ist noch intakt, sie besitzt noch vollen Glanz und ist noch relativ reissfest.

Tabelle I.

Stunden	A % Essigsäure	B % Essigsäure
2	6,50	5,10
12	19,52	9,23
26	31,91	18,14
74	43,58	40,31
150	47,14	44,25

Tabelle I und Figur 6 geben die Reaktionsgeschwindigkeit und ihren zeitlichen Verlauf wieder. Man sieht deutlich, dass der Form-



Fig. 1.
Baumwolle, unbehandelt
lineare Vergrößerung ca. 30 mal.

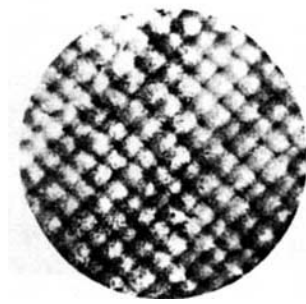


Fig. 2.
Baumwolle mit starker Schwefel-
säure behandelt.

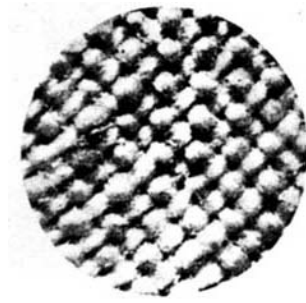


Fig. 3.
Baumwolle mit starker formaldehyd-
haltiger Schwefelsäure behandelt.

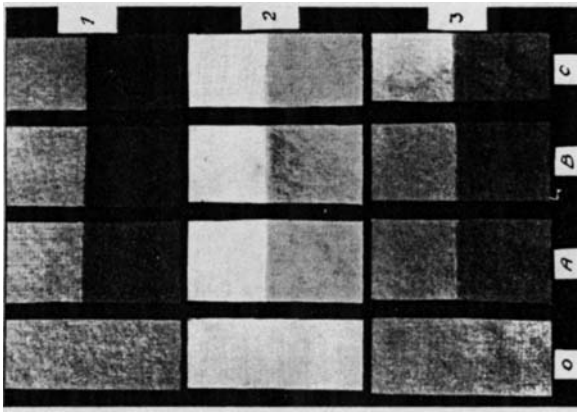


Fig. 4.
1 mit Chloraminreinblau FF, 2 mit Direktgelb C und
3 mit Chlorantinitrotrot GL gefärbt. 0 unbehandelt,
A 10 sek., B 30 sek. und C 60 sek. behandelt (oberer
Teil jeweils ohne, unterer Teil mit Formaldehydzusatz).

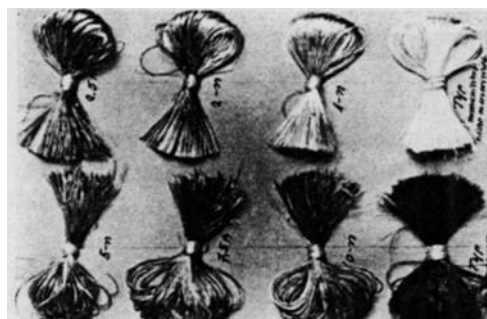


Fig. 14.

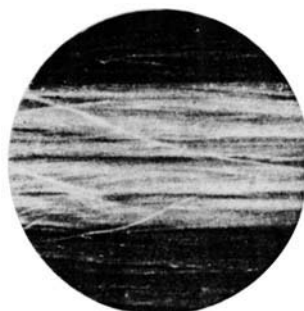


Fig. 13.

5. Versuch B. 3.
links unbehandelte, Mitte mit und
rechts ohne Formaldehyd behandelte
Viscose, gefärbt.
Vergrößerung ca. 30 mal.

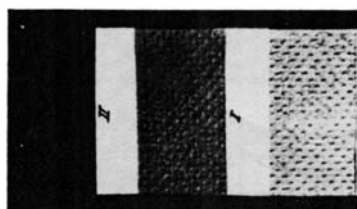


Fig. 5.

aldehydzusatz die Reaktion hauptsächlich im ersten Stadium stark verzögert. Die bei ca. 9% Essigsäuregehalt erhaltene Stufe ist charakteristischer und ausgeprägter.

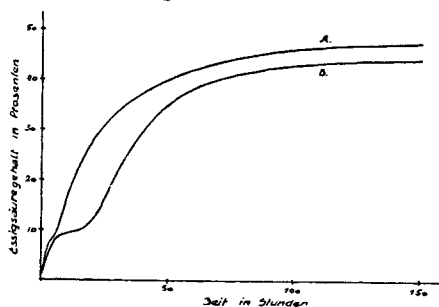


Fig. 6.

Zweiter Versuch: Ein genaueres Bild vom Reaktionsverlauf gibt die Tabelle II und die dazugehörige Figur 7.

35 g lufttrockene Viscoseseide werden bei einer Temperatur von 96° C im Thermostaten mit einem Gemisch von 400 g Eisessig, 160 g Essigsäure-anhydrid und 20 g Methylen-di-isopropyläther behandelt.

Tabelle II.

Zeit in Stunden	Essigsäure %	Zeit in Stunden	Essigsäure %
0,5	2,31	58,5	14,09
1	3,42	100	17,49
2	5,56	126	23,43
3	6,41	198	32,00
4	6,52	218	32,80
6	8,49	266	38,41
9,5	9,11	362	44,89
15	9,81	506	47,27
26	8,62	656	47,60
33	13,37	818	49,30
50	13,76	1124	48,70

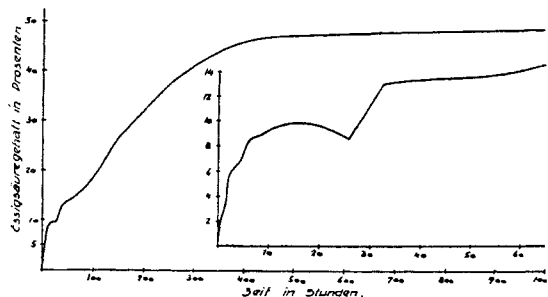


Fig. 7.

Nach einer Zeit von 1000 Stunden ist die Viscoseseide stark gelatiniert, aber immer noch sehr reissfest; ihr Essigsäuregehalt steigt nicht über 48%. Vorausgesetzt, dass diese Versuche nicht irgendeinen unvorhergesehenen Mangel aufweisen, dass also durch den Formaldehydzusatz die Veresterung nicht höher als bis zu 48,8% Essigsäure getrieben werden kann, so würde das heissen, dass die Acetylierung auf diesem Wege nur bis zum Diacetat führt, welches nach der Formel $(C_6H_8O_5)(COCH_3)_2$ einem Essigsäuregehalt von 48,8% entsprechen würde. Immunisierung gegenüber substantiven Farbstoffen wird schon nach einer halben Stunde erreicht.

Sämtliche Bestimmungen des Essigsäuregehaltes wurden nach der von Yarsley¹⁾ modifizierten Verseifungsmethode von Torii²⁾ ausgeführt³⁾.

Dritter Versuch: Die Bestimmung der Quellung von mit Formaldehyd immunisierter Viscose. 6 g Viscoseseide wurden im elektrischen Thermostaten mit einer Mischung von (I) 100 cm³ Eisessig + 30 cm³ Essigsäure-anhydrid und anderseits von (II) 100 cm³ Eisessig, 30 cm³ Eisessigsäure-anhydrid und 5 cm³ Methylen-di-isopropyläther bei 100° C während 5 Stunden behandelt, dann 2 Stunden im fließenden Wasser ausgewaschen und schliesslich bei 100° C getrocknet.

Die lineare Quellung (Zunahme der Faserbreite) wurde im Mikroskop gemessen mit Leitz-Objektiv 6 und Stufenmikrometer-okular 2.

Für jeden zu findenden Wert wurden 20 Messungen ausgeführt und davon das arithmetische Mittel berechnet. Dabei wurde so verfahren, dass die Fasern mehrfach gekreuzt zwischen Objektträger und Deckglas, welche am Rande an 2 Stellen mit Paraffin fest aneinander gekittet waren, lagen, sodass die Kreuzungspunkte der Fasern zwischen den beiden Gläsern eingeklemmt waren und sich bei dem kapillaren Einströmen der Quelflüssigkeit nicht drehen oder in ihrer Lage verändern konnten. Der Durchmesser der Fasern wurde an verschiedenen Punkten zuerst in Luft gemessen, dann wurde mittelst Glasstab ein Tropfen Quelflüssigkeit zwischen die Gläser gebracht und der Durchmesser an denselben Stellen nach 5 Minuten wieder ermittelt.

Tabelle III und Figur 8 geben die gefundenen Zahlen resp. Kurven in Prozenten der Breitenzunahme (I) für die ohne und (II) für die mit Formaldehyd behandelten Strängchen und 0 für unbehandelte Viscose desselben Titers wieder.

Die Analyse ergab für (I) 13,37% und für (II) 10,76% Essigsäuregehalt. Zur Prüfung der Abhängigkeit des Quellungsgrades von der Konzentration des Formaldehydes im Acetylierungsgemisch wurde der gleiche Versuch, aber mit der 2,5-fachen Menge Formaldehyd noch einmal ausgeführt (Anfärbbarkeit siehe Fig. 13, Tafel II).

¹⁾ Celluloseacetate, S. 29; Verlag Springer 1927.

²⁾ J. Soc. Chem. Ind. Japan 25, 110 (1922).

³⁾ s. Helv. 13, 545 (1930).

Tabelle III.

Normalität der Natronlauge	Lineare Quellung in Prozenten		
	0	I	II
0	28	38	24
0,5	44	52	42
1	64	84	55
2,5	182	250 ∞	84
5	113	88	83
10	69	71	71

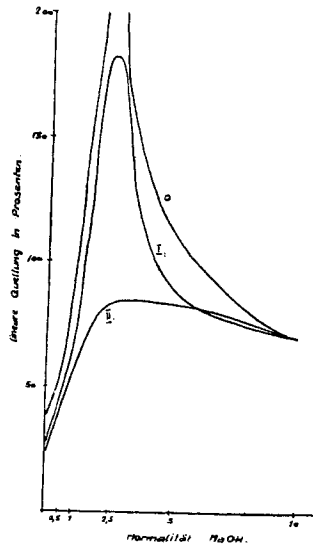


Fig. 8.

Vierter Versuch: 6 g Viscoseseide, lufttrocken, wurden in einer Mischung von 100 cm³ Eisessig, 30 cm³ Essigsäure-anhydrid und 12,5 cm³ Methylen-di-isopropyläther behandelt bei einer Temperatur von 100° C während 5 Stunden. Nach dem Auswaschen und Trocknen ergab die Faser einen Gehalt von 8,60 % Essigsäure. Tabelle IV und Figur 9 zeigen unter (II) den Verlauf der Quellungskurve; zum Vergleich wurden die Werte resp. Kurven für den vorigen Versuch (I), für Ramie (III), Baumwolle (IV) und unbehandelte Viscoseseide (V) wiedergegeben.

Man erkennt, dass die Quellfähigkeit stark zurückgegangen ist und es scheint, wie oben schon erwähnt, nicht ausgeschlossen, den Effekt soweit zu treiben, bis eine typische Laugenwirkung nicht mehr beobachtet werden kann und die Lauge lediglich die Rolle

eines Elektrolyten spielt. Eine Zunahme der Quelfähigkeit durch längere Einwirkung der Lauge findet, wie die folgenden Versuche zeigen werden, nicht statt.

Tabelle IV.

Normalität der Natronlauge	Lineare Quellung in Prozenten				
	I	II	III Ramie	IV Baumwolle	V Viscose
0	24	11	10	11	28
0,5	42	19	18	12	44
1	55	25	20	24	64
2,5	84	46	45	40	182
5	83	44	86	78	113
10	69	39	70	69	69

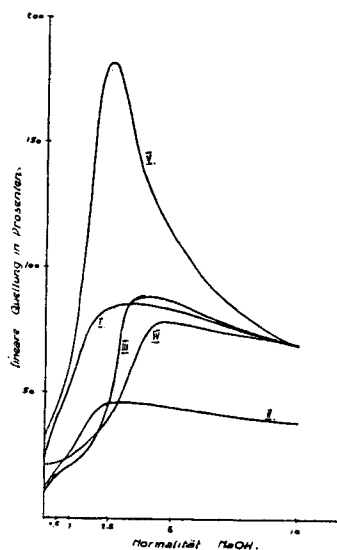


Fig. 9.

Fünfter Versuch: Die Messung der Absorption von Natronlauge durch mit Formaldehyd behandelte Viscose.

Die Messung der Absorption von Natronlauge wurde nach der Methode von W. Vieg¹⁾ ausgeführt. In einem Pulverglas von 250 cm³ Fassungsvermögen wurden 100 cm³ Lauge 24 Stunden lang stehen gelassen und dann titriert. Die Seide wurde dann, nachdem sie während 4 Stunden bei 105° C getrocknet war, genau gewogen in das Glas eingebracht und 4 Stunden unter zeitweiligem Schütteln darin gelassen. Nach dieser Zeit wurden 25 cm³ wiederum herauspipettiert, mit einer gewissen Menge n. Schwefelsäure an- neutralisiert und schliesslich aus der Bürette mit n. Schwefelsäure genau titriert. Die ge-

¹⁾ B. 40, 3876 (1907).

fundenen Differenzen wurden dann umgerechnet auf die pro 100 g Cellulose absorbierten g Natronlauge. Für die leicht acetylierten Produkte musste bei der Berechnung der Absorption die entsprechende durch Verseifung gebundene Natronlauge berücksichtigt resp. die Differenz der beiden Titrationsen vor und nach der Absorption um den entsprechenden durch Verseifung verloren gegangenen Wert vermindert werden. Die Messungen wurden alle bei Zimmertemperatur 18° C ausgeführt.

20 g lufttrockene Viscoseseide wurden mit einem Gemisch von 300 cm³ Eisessig, 90 cm³ Essigsäure-anhydrid und 15 cm³ Methylendi-isopropyläther bei 100° C im elektrischen Thermostaten während 6 Stunden behandelt, dann im fließenden Wasser 4 Stunden lang ausgewaschen und bei 105° C während 10 Stunden getrocknet. Der Acetylgehalt wurde zu 10,7% Essigsäure gefunden.

Es wurde die Natronlaugeabsorption dieser so behandelten und der unbehandelten, getrockneten Viscose gemessen. Die Tabelle V und Figur 10 geben die gefundenen Werte wieder, und zwar (I) für unbehandelte, (II) für die behandelte Viscoseseide; (III) sind die von Vieweg¹⁾ gefundenen Werte für Viscoseseide und (IV) die vom gleichen Forscher (l. c.) zitierten Werte für Baumwolle.

Tabelle V.

Normalität der Natronlauge	Absorbierte g NaOH pro 100 g Cellulose	
	I	II
1	4,6	4
2	5,9	4,4
2,5	12,6	9,0
5	12,2	7,0
7,5	16,0	7,5
10	16,2	9,3

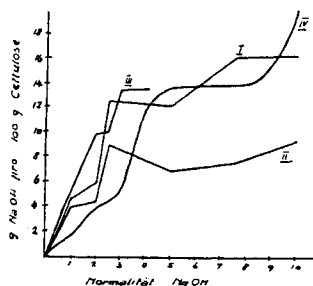


Fig. 10.

Sechster Versuch: Einwirkung der Absorptionszeit auf die Natriumhydroxydaufnahme. 20 g lufttrockene Viscoseseide wurden mit einem Gemisch von 300 cm³ Eisessig, 90 cm³ Essigsäure-anhydrid

¹⁾ B. 57, 1917 (1924).

und 37,5 cm³ Methylen-di-isopropyläther (2 ½ mal so viel als beim fünften Versuch) wiederum bei 100° C gleich behandelt wie unter Versuch 5. Die Natriumhydroxyd-Absorption wurde in gleicher Weise gemessen, und zwar das eine Mal nach 4 Stunden und das andere Mal nach 24 Stunden. Die Werte gibt Tabelle VI und Figur 11 (I) nach 4 Stunden, (II) nach 24 Stunden und (III) für unbehandelte Viscose.

Tabelle VI.

Normalität der Natronlauge	Absorbierte g NaOH pro 100 g Cellulose		
	I	II	III
1	2,36	3,1	4,6
2	4,13	4,1	5,9
2,5	8,50	10,7	12,6
5	4,20	9,2	12,2
7,5	6,4	16,1	16,0
10	7,9	16,3	16,2

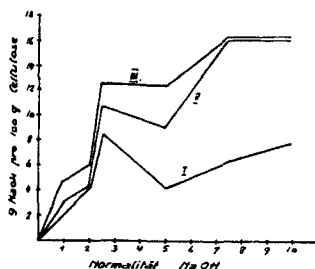


Fig. 11.

Es bestehen nun in der Alkalibehandlung von gewöhnlicher, regenerierter Cellulose (Viscoseseide) gegenüber derjenigen, von immunisierter ausser der Quellfähigkeit und der Absorption von Natriumhydroxyd noch ganz bedeutende Unterschiede hinsichtlich des Lösungsvermögens in Lauge. Es wurde einerseits absolut trockene Viscose (je 3 g) und andererseits gleich getrocknete immunisierte Viscose der Einwirkung von 100 cm³ Natronlauge verschiedener Konzentration während 4 Stunden unter zeitweiligem Schütteln des Reaktionsgefässes unterworfen. Je 25 cm³ der Lauge wurden dann herauspipettiert in einen 250 cm³ fassenden Messzylinder, dann mit Schwefelsäure neutralisiert (mit Phenolphthalein als Indikator), dann auf 250 cm³ mit destilliertem Wasser aufgefüllt und nach einer Stunde die Höhe des entstandenen Niederschlages gemessen. Die Tabelle VII zeigt deutlich, welche grosse Differenzen auch hier bestehen.

Tabelle VII.

Normalität der Natronlauge							
Höhe des Niederschlags in cm		1	2	2,5	5	7,5	10
	Viscose unbehandelt	Schwache Trübung	32	45	12	—	—
	Viscose immunisiert	—	—	—	—	—	—

Man sieht, dass sich die unbehandelte Viscose in 2- bis 5-n. Natronlauge ganz beträchtlich löst; der gelöste Anteil fällt beim Neutralisieren aus. Von der immunisierten Viscose löst sich nichts, und die Strängchen können ohne Schädigung mit Wasser gewaschen und dann getrocknet werden.

Siebenter Versuch: Die nach dem sechsten Versuch erhaltene immunisierte Viscose wurde 72 Stunden lang in Natronlauge verschiedener Konzentration unter öfterem Schütteln des Glases stehen gelassen, dann im fließenden Wasser während 4 Stunden gewaschen und schliesslich bei 100° C getrocknet.

Die Ausfärbung mit Chloraminreinblau FF ergab, dass der Immuneffekt leicht und nur unwesentlich zurückgegangen ist, die Anfärbbarkeit mit substantiven Farbstoffen ist aber mit unbehandeltem Muster verglichen immer noch sehr gering (siehe Fig. 14, Tafel II). Die Quellung in 10-proz. Natronlauge ist aber, wie Tabelle VIII und Kurve Fig. 12 zeigen, praktisch unverändert geblieben.

Tabelle VIII.

Normalität der Absorptionslauge	Lineare Quellung in 2,5-n. NaOH in Prozenten
0	41
1	43
2	47
2,5	44
5	40
7,5	44
10	52

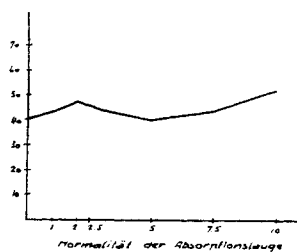


Fig. 12.

Zusammenfassung.

1. Verschiedene Versuche anderer Forscher über die Einwirkung von Formaldehyd in stark schwefelsaurer Lösung auf Cellulose werden bestätigt. Formaldehyd bewirkt beim Mercerisieren mit

Schwefelsäure weitgehendsten Schutz der Faser; die entstandene, von Säure befreite Verbindung besitzt eine sehr grosse Affinität zu substantiven Farbstoffen, welche um so grösser wird, je höher der ursprüngliche Hydratationsgrad der Cellulose war.

2. Formaldehyd hemmt die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Acetylierung der Cellulose mit Eisessig-Essigsäure-anhydrid-Gemischen, und zwar um so stärker, je höher seine Konzentration in diesem Gemisch ist. Die so behandelten Fasern werden gegenüber substantiven Farbstoffen vollständig immun. Die Acetylierung führt auf diese Weise nur bis zum Diacetat $(C_6H_8O_5)(COCH_3)_2$ mit einem Essigsäuregehalt von 49,30% (theoretisch 48,80%).

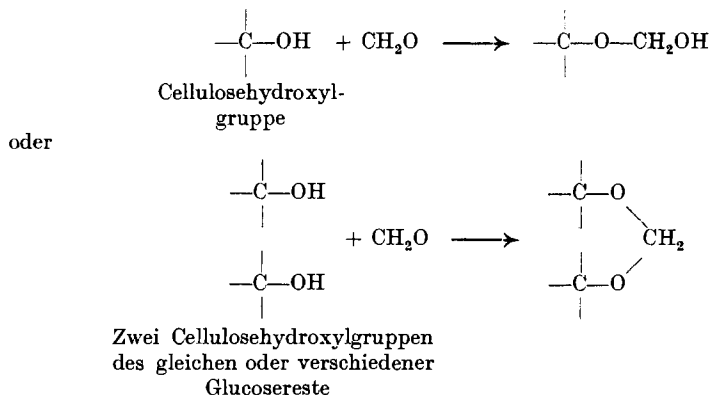
3. Die Quellungskurve einer so immunisierten Cellulose in Natronlauge verschiedener Konzentration zeigt das ausgeprägte Maximum (für ca. 10-proz. NaOH) der unbehandelten Cellulose nur noch schwach. Die Kurve wird mit steigender Formaldehydkonzentration nach unten gedrückt. Es wird angenommen, dass diese regenerierte Cellulose wahrscheinlich so behandelt werden kann, dass die Alkalilauge ihren spezifischen Einfluss (Cellulosatbildung) verliert und dass sie nur noch als Elektrolyt quellend wirkt. Versuche in dieser Richtung werden weitergeführt.

4. Die Quellfähigkeit der immunisierten Cellulose verändert sich auch durch langes Behandeln mit Natronlauge jeder Konzentration bei gewöhnlicher Temperatur nicht im geringsten.

5. Die Absorption von Natronlauge (gemessen nach *Vieweg*) wird mit steigendem Immunitätsgrad geringer.

6. Die Löslichkeit in Natronlauge, welche für gewöhnliche Viskose zwischen 2- und 5-n. NaOH sehr beträchtlich sein kann, ist für immunisierte Cellulose gleich Null.

7. Theoretisch wird aus diesen Versuchen geschlossen, dass der Formaldehyd, analog zur Methylalbildung mit Methylalkohol, auf die Cellulose veresternd einwirkt, unter Bildung eines Oxymethyl-celluloseäthers nach dem Schema:



Diese Kondensierung vollzieht sich erstens vorzugsweise bei Gegenwart einer Säure, in erster Linie von Salzsäure, zweitens bei Ausschluss von Wasser günstiger als bei dessen Gegenwart.

Anderseits entstehen mit Formaldehyd in stark schwefelsaurer Lösung Produkte, welche sich durch ihre sehr hohe Affinität zu substantiven Farbstoffen von den vorigen prinzipiell unterscheiden. Möglicherweise handelt es sich hier um partielle Desaggregation der Cellulosemolekel unter Bildung einer kleineren, wahrscheinlich teilweise methylierten Molekel.

Basel, Physikalisch-chemische Anstalt der Universität,
März 1931.

Über o,o'-Di-cyan-stilben

von Paul Ruggli.

(24. III. 31.)

In Ergänzung einer früheren Arbeit über Stilben-o,o'-dicarbonsäure¹⁾ sollen einige schon vor längerer Zeit dargestellte Verbindungen beschrieben werden, welche zur Synthese des o,o'-Di-cyan-stilbens (Formel V), des Nitrils der Stilben-o,o'-dicarbonsäure führten.

Die üblichen Methoden zur Darstellung von Nitrilen aus Säureamiden bzw. Ammoniumsalzen versagen hier, da unter den üblichen Bedingungen entweder keine Reaktion eintritt oder durch Ringschluss Hydro-diphtal-lactonsäure und ähnliche Verbindungen entstehen. Die Möglichkeit, aus o,o'-Diamino-stilben mit Hilfe der Diazoreaktion zum Nitril zu gelangen, war schwer ausführbar, da die Diazotierung der Diaminoverbindung hier nicht glatt verläuft; daher wurde die Synthese in Anlehnung an eine von *E. Wedekind* und *D. Schenck*²⁾ beschriebene Reaktion auf dem folgenden Wege ausgeführt.

Durch Einwirkung von Natriumsulfit auf o-Cyan-benzylchlorid (Formel I) stellt man o-cyan-benzyl- ω -sulfosaures Natrium (II) dar, welches durch Phosphorpentachlorid in o-Cyan-benzyl-sulfochlorid (III) übergeführt wird. Lässt man auf diese Substanz Triäthylamin einwirken, so wird das Chloratom der Sulfochloridgruppe mit einem Wasserstoffatom der benachbarten Methylengruppe als Chlorwasserstoff abgespalten; das intermediär anzunehmende Sulfen (IV) spaltet jedoch sofort Schwefeldioxyd ab, und der verbleibende ungesättigte

¹⁾ *P. Ruggli* und *R. E. Meyer*, *Helv.* 5, 28 (1922).

²⁾ *B.* 44, 198 (1911).

Diese Kondensierung vollzieht sich erstens vorzugsweise bei Gegenwart einer Säure, in erster Linie von Salzsäure, zweitens bei Ausschluss von Wasser günstiger als bei dessen Gegenwart.

Anderseits entstehen mit Formaldehyd in stark schwefelsaurer Lösung Produkte, welche sich durch ihre sehr hohe Affinität zu substantiven Farbstoffen von den vorigen prinzipiell unterscheiden. Möglicherweise handelt es sich hier um partielle Desaggregation der Cellulosemolekel unter Bildung einer kleineren, wahrscheinlich teilweise methylierten Molekel.

Basel, Physikalisch-chemische Anstalt der Universität,
März 1931.

Über o,o'-Di-cyan-stilben

von Paul Ruggli.

(24. III. 31.)

In Ergänzung einer früheren Arbeit über Stilben-o,o'-dicarbonsäure¹⁾ sollen einige schon vor längerer Zeit dargestellte Verbindungen beschrieben werden, welche zur Synthese des o,o'-Di-cyan-stilbens (Formel V), des Nitrils der Stilben-o,o'-dicarbonsäure führten.

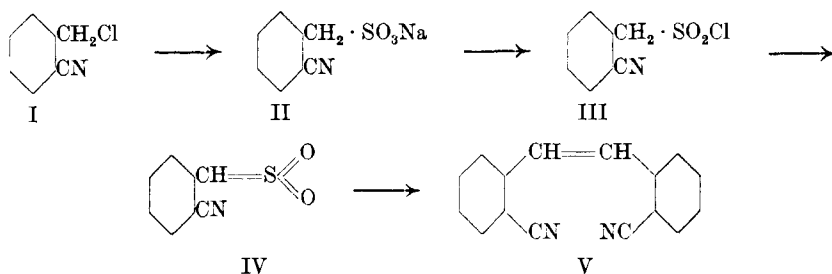
Die üblichen Methoden zur Darstellung von Nitrilen aus Säureamiden bzw. Ammoniumsalzen versagen hier, da unter den üblichen Bedingungen entweder keine Reaktion eintritt oder durch Ringschluss Hydro-diphtal-lactonsäure und ähnliche Verbindungen entstehen. Die Möglichkeit, aus o,o'-Diamino-stilben mit Hilfe der Diazoreaktion zum Nitril zu gelangen, war schwer ausführbar, da die Diazotierung der Diaminoverbindung hier nicht glatt verläuft; daher wurde die Synthese in Anlehnung an eine von *E. Wedekind* und *D. Schenck*²⁾ beschriebene Reaktion auf dem folgenden Wege ausgeführt.

Durch Einwirkung von Natriumsulfit auf o-Cyan-benzylchlorid (Formel I) stellt man o-cyan-benzyl- ω -sulfosaures Natrium (II) dar, welches durch Phosphorpentachlorid in o-Cyan-benzyl-sulfochlorid (III) übergeführt wird. Lässt man auf diese Substanz Triäthylamin einwirken, so wird das Chloratom der Sulfochloridgruppe mit einem Wasserstoffatom der benachbarten Methylengruppe als Chlorwasserstoff abgespalten; das intermediär anzunehmende Sulfen (IV) spaltet jedoch sofort Schwefeldioxyd ab, und der verbleibende ungesättigte

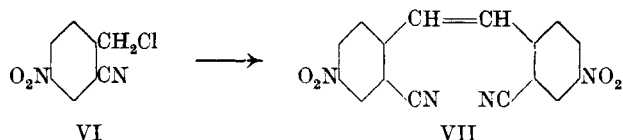
¹⁾ *P. Ruggli* und *R. E. Meyer*, *Helv.* 5, 28 (1922).

²⁾ *B.* 44, 198 (1911).

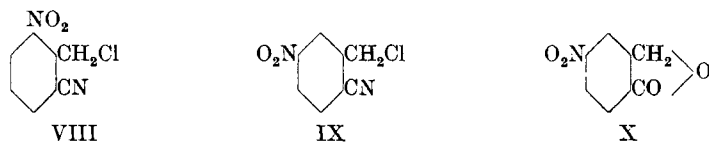
Rest vereinigt sich mit einem zweiten gleichartigen Rest zu o,o'-Dicyan-stilben (V).



Die orthoständige Cyangruppe im Cyan-benzylchlorid (I) genügt nicht, um die Seitenkette zur direkten Stilbenkondensation durch Alkali zu befähigen; dagegen kann eine solche natürlich leicht bewerkstelligt werden, wenn man in p-Stellung zur Chlormethylgruppe eine Nitrogruppe einführt. Das p-Nitro-o-cyan-benzylchlorid (VI) spaltet auf Zusatz von Alkali glatt Chlorwasserstoff ab und geht in p,p'-Dinitro-o,o'-di-cyan-stilben, das Di-nitril der p,p'-Dinitrostilben-o,o'-dicarbonsäure (VII) über.



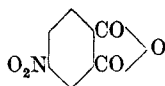
Hinsichtlich der Konstitution des Nitro-cyan-benzylchlorids, welches durch direkte Nitrierung von o-Cyan-benzylchlorid erhalten wird, sind noch einige Bemerkungen zu machen. In der vorliegenden Arbeit ist der Eintritt der Nitrogruppe in das 2-Cyan-1-benzylchlorid (I) in 4-Stellung, entsprechend der Formel VI, angenommen worden, weil die Befähigung der Chlormethylgruppe zur Stilbenkondensation auf eine p-Stellung der Nitrogruppe hinweist. Höchstens könnte unter diesem Gesichtspunkt noch eine o-Stellung (6-Stellung) nach Formel VIII in Betracht kommen.



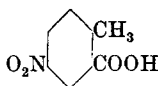
Unser Nitro-cyan-benzylchlorid erwies sich als identisch mit einem schon früher von *S. Gabriel* und *W. Landsberger*¹⁾ erhaltenen Produkt, für welches diese Autoren aber eine 5-Stellung der Nitro-

¹⁾ B. 31, 2733 (1898).

gruppe (Formel IX) annehmen¹⁾. Sie konnten es nämlich in ein Nitrophtalid vom Smp. 141° überführen, und dieses war identisch mit dem direkten Nitrierungsprodukt des Phtalids, für welches *M. Hoenig*²⁾ die Formel X aufgestellt hatte, und das weiter zu 4-Nitro-1,2-phtalsäure (XI) oxydierbar ist. Damit ist zunächst einmal die a priori mögliche Formel VIII ausgeschlossen. Weiter dürfte aber die in der Literatur angenommene Formel X für das Nitrophtalid unzutreffend sein, da diese Substanz über einige Zwischenprodukte hinweg mit der durch Nitrieren von o-Toluylsäure erhaltenen Nitro-toluylsäure in Verbindung gebracht wurde. Die Angaben der Literatur über die Identifizierung sind nur kurz³⁾. Jedenfalls aber ist die Struktur der durch Nitrierung von o-Toluylsäure erhaltenen Nitro-toluylsäure — entgegen älteren Angaben — in *Beilstein's* Handbuch inzwischen dahin korrigiert, dass eine 1-Methyl-4-nitro-benzol-2-carbonsäure (XII) vorliegt, was nach den üblichen Substitutionsregeln auch zu erwarten ist. Demnach muss dem Nitro-cyan-benzylchlorid vom Smp. 94,5° unsere Formel VI zukommen.



XI



XII

Experimenteller Teil.

o-Cyan-benzyl-sulfosaures Natrium (Formel II).

30 g *o*-Cyan-benzylchlorid werden in eine heisse Lösung von 55 g Natriumsulfit ($\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) in 100 cm³ Wasser eingetragen und etwa 5—6 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Schon nach einer Stunde ist das ölige Cyan-benzylchlorid fast ganz verschwunden, doch erhitzt man zweckmässig bis zum Verschwinden des stechenden Geruches. Die nötigenfalls filtrierte Lösung lässt man erkalten, wobei sich das *o*-cyan-benzyl-sulfosaure Natrium in langen seideglänzenden farblosen Nadeln ausscheidet, die eine Molekel Krystallwasser enthalten. Nach mehrstündigem Stehen werden sie abgesaugt und können durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt werden. Smp. 252—254°.

Zur Analyse wurde das bei 90° getrocknete Salz verwendet.

0,2585 g Subst. gaben 0,0776 g Na_2SO_4 .		
4,5602 g Subst. verloren bei 130° 0,3448 g H_2O		
$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3\text{NSNa} + \text{H}_2\text{O}$	Ber. Na 9,70	H_2O 7,59%
	Gef. „ 9,72	„ 7,56%

¹⁾ Der Einheitlichkeit halber soll überall die Chlormethylgruppe mit 1 numeriert werden.

²⁾ B. 18, 3447 (1885).

³⁾ B. 18, 3450 (1885).

Die bei der Reaktion erhaltene Mutterlauge gibt beim Eindampfen eine zweite Fraktion des Sulfosalzes, gemischt mit Kochsalz, von welchem man ersteres durch Behandlung mit wenig heissem, verdünntem Alkohol trennt. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

o-Cyan-benzyl-sulfochlorid (Formel III).

10 g bei 130° getrocknetes *o*-cyan-benzyl-sulfosaures Natrium werden mit 15 g Phosphorpentachlorid verrieben und in ein Kölbchen gebracht. Unter Selbsterwärmung, die man erforderlichenfalls durch gelinde Kühlung mässigt, setzt die Reaktion ein; zum Schlusse erwärmt man gelinde bis zur vollständigen Verflüssigung. Nach dem Erkalten wird in Eiswasser gegossen, rasch ausgeäthert und der Äther zweimal mit wenig Eiswasser durchgeschüttelt, bis die Phosphorsäurereaktion verschwunden ist. Der mit Calciumchlorid getrocknete Äther hinterlässt beim Verdunsten das feste Sulfochlorid, welches aus Benzol-Petroläther oder verdunstendem Äther umkrystallisiert wird. Farblose Blättchen vom Smp. 85—86°.

0,1917 g Subst. gaben 0,1268 g AgCl
 0,1448 g Subst. gaben 0,0960 g AgCl
 $C_8H_6O_2NClS$ Ber. Cl 16,45 Gef. Cl 16,36; 16,40%

o,o'-Di-cyan-stilben; Stilben-*o,o'*-dicarbonsäure-dinitril (Formel V).

5,39 g *o*-Cyan-benzyl-sulfochlorid (0,025 Mol) wurden unter Ausschluss von Feuchtigkeit in 70 cm³ Benzol gelöst und eine Mischung von 2,53 g wasserfreiem Triäthylamin und 10 cm³ Benzol hinzugetropft. Unter geringer Selbsterwärmung trübt sich die Lösung, färbt sich allmählich orange und riecht stark nach Schwefeldioxyd. Nach fünf Stunden wurde der Niederschlag von salzsaurem Triäthylamin abgesaugt. Das Filtrat hinterliess beim Eindunsten Nadelbüschel und ein helles Harz, welches durch Verreiben mit Alkohol weggelöst wurde. Die Nadeln waren aus Alkohol und Eisessig umkrystallisiert fast farblos und schmolzen bei 191,5—192,5°.

20,185 mg Subst. gaben 61,575 mg CO₂ und 8,040 mg H₂O
 31,880 mg Subst. gaben 3,50 cm³ N₂ (13°, 714 mm)
 $C_{16}H_{10}N_2$ Ber. C 83,44 H 4,38 N 12,18%
 Gef. „ 83,20 „ 4,46 „ 12,31%

o-Cyan-*p*-nitro-benzylechlorid (Formel VI).

4 g *o*-Cyan-benzylechlorid werden in eine Mischung von 15 cm³ rauchender Salpetersäure und 15 cm³ konz. Schwefelsäure ziemlich rasch eingetragen, so dass die Temperatur auf 50—60° steigt und die Substanz sich auflöst¹⁾; eventuell wird die Selbsterwärmung durch gelinde Kühlung etwas gemässigt. Nach einer Viertelstunde

¹⁾ Bleibt die Substanz als ölige Schicht an der Oberfläche, so ist die Säure nicht genügend konzentriert.

wird abgekühlt und in Eiswasser gegossen. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Methylalkohol erhält man grosse Prismen vom Smp. 94,5—95,5° und hellgelber Farbe.

20,545 mg Subst. gaben 36,810 mg CO₂ und 4,915 mg H₂O

35,150 mg Subst. gaben 4,7 cm³ N₂ (19°, 715 mm)

C ₈ H ₅ O ₂ N ₂ Cl	Ber. C 48,86	H 2,57	N 14,26%
Gef. „	48,87	„ 2,68	„ 14,71%

p,p'-Dinitro-*o,o'*-dicyan-stilben (Formel VII).

1,9 g *o*-Cyan-*p*-nitro-benzylchlorid werden in 30 cm³ heissem Alkohol gelöst und nach teilweisem Erkalten eine Lösung von 0,23 g Natrium in 20 cm³ Alkohol zugesetzt. Der entstehende Niederschlag wird nach einigen Stunden abgesaugt, mit Alkohol und Wasser gewaschen (1,7 g) und aus Nitrobenzol oder Eisessig umkrystallisiert. Feine gelbe Nadelchen vom Zersetzungspunkt etwa 270—280°.

20,880 mg Subst. gaben 45,780 mg CO₂ und 5,690 mg H₂O

34,540 mg Subst. gaben 5,65 cm³ N₂ (16°, 711 mm)

C ₁₆ H ₈ O ₄ N ₄	Ber. C 59,98	H 2,52	N 17,51%
Gef. „	59,80	„ 3,05	„ 18,07%

Basel, Anstalt für organische Chemie.

Höhere Terpenverbindungen XLVIII¹⁾.

Über die Konstitution der durch Oxydation der Abietinsäure gewonnenen Tricarbonsäuren C₁₁H₁₆O₆ und C₁₂H₁₈O₆. Ein Beitrag zur Kenntnis des Kohlenstoffgerüsts der Abietinsäure

von L. Ruzicka, M. W. Goldberg, H. W. Huyser und C. F. Seidel.

(26. III. 31.)

Bei der Oxydation der Abietinsäure²⁾ mit Kaliumpermanganat — es wurden Versuche mit einer 10 und 24 Atomen wirksamen Sauerstoffs entsprechenden Menge dieses Oxydationsmittels ausgeführt — isolierten wir³⁾ aus dem Gemische der entstandenen wasserlöslichen Oxydationsprodukte in geringer Ausbeute eine bei 218—219° schmelzende⁴⁾ Tricarbonsäure C₁₁H₁₆O₆, die einen gleichfalls gut krystallisierenden Trimethylester vom Smp. 75° liefert. Bei der energischen Ozonisation der Abietinsäure entstand dagegen eine Tricarbonsäure C₁₂H₁₈O₆ vom Smp. 212—213°⁴⁾, die wohl als höhere Ho-

¹⁾ XLVII. Mitt. Helv. 14, 423 (1931).

²⁾ Wir haben für unsere Untersuchung die nach Steele, Am. Soc. 44, 1333 (1922), durch Erhitzen von Kolophonium mit Eisessig hergestellte Säure angewandt.

³⁾ Helv. 8, 637 (1925).

⁴⁾ Wegen der Smp. vergl. Exp. Teil.

wird abgekühlt und in Eiswasser gegossen. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Methylalkohol erhält man grosse Prismen vom Smp. 94,5—95,5° und hellgelber Farbe.

20,545 mg Subst. gaben 36,810 mg CO₂ und 4,915 mg H₂O

35,150 mg Subst. gaben 4,7 cm³ N₂ (19°, 715 mm)

C ₈ H ₅ O ₂ N ₂ Cl	Ber. C 48,86	H 2,57	N 14,26%
Gef. „	48,87	„ 2,68	„ 14,71%

p,p'-Dinitro-*o,o'*-dicyan-stilben (Formel VII).

1,9 g *o*-Cyan-*p*-nitro-benzylchlorid werden in 30 cm³ heissem Alkohol gelöst und nach teilweisem Erkalten eine Lösung von 0,23 g Natrium in 20 cm³ Alkohol zugesetzt. Der entstehende Niederschlag wird nach einigen Stunden abgesaugt, mit Alkohol und Wasser gewaschen (1,7 g) und aus Nitrobenzol oder Eisessig umkrystallisiert. Feine gelbe Nadelchen vom Zersetzungspunkt etwa 270—280°.

20,880 mg Subst. gaben 45,780 mg CO₂ und 5,690 mg H₂O

34,540 mg Subst. gaben 5,65 cm³ N₂ (16°, 711 mm)

C ₁₆ H ₈ O ₄ N ₄	Ber. C 59,98	H 2,52	N 17,51%
Gef. „	59,80	„ 3,05	„ 18,07%

Basel, Anstalt für organische Chemie.

Höhere Terpenverbindungen XLVIII¹⁾.

Über die Konstitution der durch Oxydation der Abietinsäure gewonnenen Tricarbonsäuren C₁₁H₁₆O₆ und C₁₂H₁₈O₆. Ein Beitrag zur Kenntnis des Kohlenstoffgerüsts der Abietinsäure

von L. Ruzicka, M. W. Goldberg, H. W. Huyser und C. F. Seidel.

(26. III. 31.)

Bei der Oxydation der Abietinsäure²⁾ mit Kaliumpermanganat — es wurden Versuche mit einer 10 und 24 Atomen wirksamen Sauerstoffs entsprechenden Menge dieses Oxydationsmittels ausgeführt — isolierten wir³⁾ aus dem Gemische der entstandenen wasserlöslichen Oxydationsprodukte in geringer Ausbeute eine bei 218—219° schmelzende⁴⁾ Tricarbonsäure C₁₁H₁₆O₆, die einen gleichfalls gut krystallisierenden Trimethylester vom Smp. 75° liefert. Bei der energischen Ozonisation der Abietinsäure entstand dagegen eine Tricarbonsäure C₁₂H₁₈O₆ vom Smp. 212—213°⁴⁾, die wohl als höhere Ho-

¹⁾ XLVII. Mitt. Helv. 14, 423 (1931).

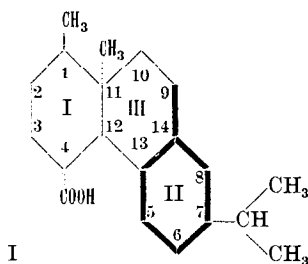
²⁾ Wir haben für unsere Untersuchung die nach Steele, Am. Soc. 44, 1333 (1922), durch Erhitzen von Kolophonium mit Eisessig hergestellte Säure angewandt.

³⁾ Helv. 8, 637 (1925).

⁴⁾ Wegen der Smp. vergl. Exp. Teil.

mologe der ersteren zu betrachten ist. Später hat *P. Levy*¹⁾ Säuren der gleichen Zusammensetzung und vom gleichen Schmelzpunkt bei der Oxydation der Abietinsäure²⁾ und der Tetraoxy-abietinsäure mit Salpetersäure erhalten. *Levy* trennte die beiden Säuren dadurch, dass er mit Kalkmilch zunächst die Säure $C_{12}H_{18}O_6$ und aus der Mutterlauge dann die Säure $C_{11}H_{16}O_6$ als Bleisalz ausfällte.

Wir haben diese beiden Säuren einer eingehenden Untersuchung unterzogen, da die Kenntnis von deren Formel von ausschlaggebender Bedeutung ist für die Konstitutionsaufklärung der Abietinsäure. Wir hatten für die Abietinsäure auf Grund der Ergebnisse von Dehydrierungs- und Abbaureaktionen die teilweise hypothetische Formel I aufgestellt. Setzt man voraus, dass der Übergang der Abietinsäure in Reten (1-Methyl-7-isopropyl-phenanthren) ohne Umlagerung vor sich geht, so sind die in der Formel I durch volle (nicht punktierte) Striche angegebenen Bindungen, die dem Retenskelett entsprechen, als sichergestellt zu betrachten.



Unsicher, aber doch bis zu einem gewissen Grade abgeklärt, sind folgende Einzelheiten der Konstitution der Abietinsäure, die wir in der Formel I durch besondere graphische Zeichen angedeutet haben:

1. Die Carboxylgruppe muss im Ringe I³⁾ sekundär gebunden sein. Der Ring II als Bindungsort ist ausgeschlossen infolge des Auftretens von Trimellithsäure unter den Oxydationsprodukten der Abietinsäure mit Salpetersäure⁴⁾. Ring III ist ebenfalls ausgeschlossen, da das durch Umwandlung der Carboxylgruppe der Abietinsäure in ein Methyl hergestellte Methyl-abietin⁵⁾ bei der Dehydrierung

¹⁾ B. 62, 2497 (1929).

²⁾ *Levy* ging von einem Isomerisationsprodukt der von uns angewandten Abietinsäure aus. Da dieses Isomerisationsprodukt durch Einwirkung von Salzsäure auf Kolophonium entsteht und *Levy* mit Salpetersäure oxydiert hat, so wäre das Resultat prinzipiell das gleiche gewesen, wenn er von der nach *Steele* gewonnenen Säure ausgegangen wäre.

³⁾ Wir empfehlen, die Ringe in der gleichen Reihenfolge zu numerieren wie die einzelnen Kohlenstoffatome, die diese Ringe bilden. Wir hatten auch bisher diese Numerierung in unseren Abhandlungen eingehalten. Die Ausnahme in *Helv.* 6, 696 (1923) ist dahin zu korrigieren.

⁴⁾ *Helv.* 8, 635 (1925).

⁵⁾ *Helv.* 5, 581 (1922).

ein Methyl-reten ergibt, das zu einem Methyl-retenchinon oxydierbar ist, also die Carboxylgruppe nicht an den Stellungen 9 oder 10 enthalten kann. Die Entstehung des Methyl-retens ist gleichzeitig ein Beweis für die sekundäre Bindungsart der Carboxylgruppe. Es kommen somit nur die Stellungen 2, 3 und 4 für dieselbe in Betracht.

2. Die eine Methylgruppe, die beim Dehydrieren eliminiert wird, daher also quaternär gebunden sein muss, verlegten wir an die Stellungen 11 oder 12. Ein sicherer experimenteller Anhaltspunkt dafür war nicht vorhanden. Dagegen würde ein solcher Bindungsort der Methylgruppe unserer Arbeitshypothese über die Zusammensetzung des Kohlenstoffgerüsts der Diterpene aus 4 Isopren- bzw. Isopentanresten genügen.

3. Die zwei Doppelbindungen können nur entweder im Ringe II oder höchstens noch ausgehend vom Ringglied 14 desselben zum Kohlenstoff 9 liegen¹⁾, denn die erwähnten zwei Abbauprodukte $C_{11}H_{16}O_6$ und $C_{12}H_{18}O_6$ können sich als Tricarbonsäuren einer solchen Bruttoformel nur aus demjenigen Ringe der Abietinsäure gebildet haben, der schon eine Carboxylgruppe enthält. Voraussetzung dabei ist natürlich, dass diese Tricarbonsäuren beim Erhitzen kein Kohlendioxyd abspalten, also keine Malonsäuregruppe aufweisen können. Eine solche Lage der Doppelbindungen macht es auch verständlich, dass beim Oxydieren der Abietinsäure mit Salpetersäure Trimellithsäure gebildet wird, wobei vollständige Dehydrierung desjenigen Ringes stattfindet, der schon zwei Doppelbindungen enthält. Ferner steht damit auch das Auftreten von Isobuttersäure bei der Ozonisation der Abietinsäure im Einklang²⁾.

Zunächst wurden die Verhältnisse der Bildung der beiden Säuren $C_{11}H_{16}O_6$ und $C_{12}H_{18}O_6$ einer genaueren Prüfung unterzogen. Wir konnten zeigen, dass bei der Oxydation der Abietinsäure mit Kaliumpermanganat unter verschiedenen Bedingungen nicht nur die Säure C_{11} , sondern auch die Säure C_{12} entsteht. Diese Bedingungen waren: Arbeiten mit einer 12 oder 24 Atomen wirksamen Sauerstoffs entsprechenden Menge Permanganat, und dann weiterer Abbau durch Salpetersäure der mit 10 Atomen Permanganatsauerstoff erhaltenen wasserunlöslichen Oxydationsprodukte der Abietinsäure.

Zur Isolierung des Gemisches der beiden Säuren wurde der Ätherextrakt der wasserlöslichen Oxydationsprodukte meistens längere Zeit aufbewahrt, wobei sich ein Teil krystallinisch abscheidet und dann entweder das reine Säuregemisch darstellt oder aber mit etwas Oxalsäure vermenget ist. Zur Gewinnung des Restes der beiden Säuren, der noch in den öligen Anteilen des Gemisches der Oxyda-

¹⁾ Diese prinzipiell möglichen Lagen der Doppelbindungen sind in der Formel I durch Fettdruck angedeutet.

²⁾ Helv. 8, 645 (1925).

tionsprodukte gelöst ist, wurde dieses verestert, und zwar gewöhnlich zunächst durch langes Kochen mit 25-proz. methylalkoholischer Schwefelsäure und dann vollständige Veresterung der dabei als Ester-säuren erhaltenen Anteile über das Silbersalz mit Methyljodid. Man machte dabei die Beobachtung, dass in den durch methylalkoholische Schwefelsäure als neutrale Ester gewonnenen Anteilen die Säure C_{12} in weit überwiegender Menge enthalten war, die Säure C_{11} dagegen hauptsächlich in den übers Silbersalz gewonnenen Estern vorkam. Untersucht wurden zu diesem Zwecke die zwischen $120\text{--}160^\circ$ bei etwa 0,5 mm siedenden Esteranteile.

Zur Trennung der beiden Säuren voneinander wurden zwei Arbeitsmethoden benützt. Die eine beruht auf fraktionierter Veresterung durch Kochen mit einer 5-proz. methylalkoholischen Schwefelsäure oder Salzsäure. Es wird so die Säure C_{12} vollständig verestert, die andere dagegen nur in einen sauren Dimethylester $C_{13}H_{20}O_6$ vom Smp. $119\text{--}120^\circ$ übergeführt, die durch Alkali leicht voneinander getrennt werden können. Diese Trennung ist sehr vollständig, wovon man sich überzeugen kann durch Verseifung der so gewonnenen Ester. Sogar die ersten Tropfen des bei der Destillation übergehenden Trimethylesters der Säure C_{12} liefern reine Säure ohne Beimengung der niederen Homologen.

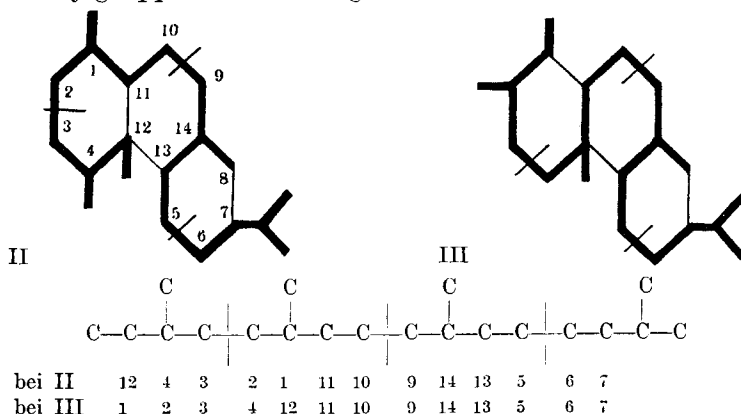
Die andere Scheidungsmethode beider Säuren war auf eine fraktionierte Verseifung der neutralen Ester gegründet. Kocht man das Estergemisch mit etwas mehr als der berechneten Menge Alkalihydroxyd in etwa 10-proz. wässrig-alkoholischer Lösung, so wird der Ester der Säure C_{12} vollständig verseift und der der Säure C_{11} nur bis zu einem Monomethylester $C_{12}H_{18}O_6$ vom Smp. $188\text{--}190^\circ$. Die Verseifungsprodukte lassen sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Äther (der Monomethylester ist darin leicht löslich) gut trennen. Letzterer gibt beim Kochen mit Acetylchlorid ein bei 137° schmelzendes Anhydrid $C_{12}H_{16}O_5$.

Was nun die Ausbeute an diesen Säuren aus der Abietinsäure anbelangt, so ist zunächst zu betonen, dass man im allgemeinen mit Permanganat mehr von der Säure C_{11} erhält als von der höheren Homologen. Die absolute Ausbeute wurde bei einer Oxydation von 3 kg Abietinsäure mit einer 24 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge Permanganat bestimmt. Man erhielt dabei etwa 24 g der Säure C_{11} und 22 g der Säure C_{12} . Um diese an und für sich geringe Ausbeute richtiger beurteilen zu können, muss berücksichtigt werden, dass aus den 3 kg Abietinsäure nur etwa 300 g des bis etwa 160° (0,5 mm) siedenden Methylestergemisches entstand, woraus sich die beiden Säuren isolieren lassen und das also zu mindestens 20% aus denselben besteht. Der Rest der Abietinsäure wird eben weniger weit abgebaut oder aber zu noch einfacheren Bruchstücken oxydiert.

Ob nun die beiden Säuren bei der Oxydation nebeneinander entstehen oder aber die Säure C_{11} aus der höheren Homologen gebildet wird, lässt sich vorläufig nicht mit Sicherheit entscheiden. Versuche durch Oxydation reiner Säure C_{12} mit Permanganat oder Salpetersäure die erstere zu erhalten, sind bisher erfolglos gewesen. Erwähnenswert ist, dass bei der Ozonisation, also der wohl gelinderen Abbaumethode bisher nur die Säure C_{12} isoliert werden konnte. Wir haben auch die Spaltprodukte des Abietinsäure-ozonids mit Bromlauge nachoxydiert, um etwa vorliegende Ketosäuren abzubauen, erhielten dabei aber auch nur in schlechter Ausbeute die Säure C_{12} ¹⁾.

Aufschluss über die gegenseitige Stellung der zwei Methylgruppen bei den beiden Säuren gab uns die Dehydrierung mit Selen nach *Diels*. Die Säure C_{11} lieferte dabei in mindestens 25-proz. Ausbeute m-Xylol, das durch Oxydation zur Isophtalsäure und Herstellung des gut krystallisierenden Dimethylesters der letzteren charakterisiert werden konnte. Die Säure C_{12} ging bei den gleichen Operationen in Hemellitol (1,2,3-Trimethyl-benzol), Hemimellithsäure und deren Trimethylester über.

Es folgt danach also unzweideutig, dass die bei der Dehydrierung der Abietinsäure abgespaltene Methylgruppe an der Stellung 12 des hydrierten Phenanthrenringes sitzt. Auf Grund des Prinzips der Zerlegbarkeit des Kohlenstoffgerüsts der höheren Terpenverbindungen in Isoprenreste kommen dann von den drei möglichen Stellungen der Carboxylgruppe nur die in 2 und 4 in Betracht. Das vorliegende experimentelle Material lässt eine sichere Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten, die durch die Formeln II und III ausgedrückt sind, nicht zu. Man wird erst auf Grund von im Gange sich befindenden Untersuchungen die Wahl treffen können, wobei sich auch noch entscheiden wird, ob die vorläufig aus hypothetischen Gründen ausgeschlossene Stelle 3 für die Carboxylgruppe wirklich wegfällt.



¹⁾ Dieser Versuch ist im experimentellen Teil nicht näher beschrieben.

Die beiden Kohlenstoffgerüste II und III leiten sich von der gleichen unregelmässigen aus 4 Isoprenresten bestehenden Kette ab, wie aus dem beistehenden Schema ersichtlich ist. Ob einer solchen schematischen Zerlegung der Molekel ein biogenetischer Hintergrund zukommt, möge dahingestellt sein. Dagegen wird durch die Kohlenstoffgerüste II und III den von verschiedener Seite geäusserten Annahmen¹⁾ der Entstehung der Abietinsäure durch Polymerisation von Pinen der Boden vollständig entzogen. Es steht ferner fest, dass nicht alle höheren Terpenverbindungen aus regelmässigen Isoprenketten zusammengesetzt sind. Bei den bisher aufgeklärten Sesquiterpenen, mit Ausnahme der Elemols²⁾, war ein solcher Aufbau anzutreffen. Bei den Diterpenen scheint der unregelmässige Aufbau, wenigstens bei den bisher ganz oder teilweise aufgeklärten Verbindungen, eher vorzuherrschen. Zu betonen ist in diesem Zusammenhange noch, dass sich nicht alle Kohlenstoffgerüste der Terpenverbindungen in sogenannte Isoprenketten, d. h. Ketten die nur Methylgruppen als Seitenketten aufweisen, wie z. B. die oben formulierte, zerlegen lassen. Das Elemol und das α -Camphoren³⁾ sind Beispiele eines derartigen abweichenden Aufbaus. Und doch weisen auch solche Körper unter einem anderen Gesichtspunkt eine gewisse Regelmässigkeit im Kohlenstoffgerüst auf: das Elemol lässt einen Zusammenhang mit der Eudesmolgruppe der Sesquiterpene erkennen und das α -Camphoren setzt sich aus zwei Molekeln eines aliphatischen Terpens (Myrcen) zusammen. Man sieht also danach, dass von den bisher vorgeschlagenen Definitionen der Terpenverbindungen nur die der Zusammensetzung derselben aus Isoprenresten allen aufgeklärten Verbindungen gerecht wird.

In diesem Zusammenhange sei kurz auf die sogenannte „Pinabietinsäure“⁴⁾ von *Aschan* eingegangen, der für diese Säure eine Formel mit dem Carboxyl im Ringe II verteidigt, die mit experimentell gut begründeten Tatsachen im vollen Widerspruche steht. Wir hatten schon früher⁵⁾ auf diesen Umstand auf Grund des damals bekannten Materials hingewiesen und möchten jetzt nur das inzwischen dazugekommene hervorheben. Der Name „Pinabietinsäure“ ist überflüssig, da *Aschan* und *Levy*⁶⁾ nachgewiesen haben, dass sie mit der nach *Levy* hergestellten Abietinsäure strukturidentisch ist. Wie einleitend schon hervorgehoben ist, gibt die Abietinsäure von *Levy* die gleichen Säuren C₁₁ und C₁₂ wie die von uns und von *Steele* gewonnene Isomere. Es folgt daraus unzweideutig, dass alle diese isomeren Abietinsäuren das gleiche Kohlenstoffgerüst besitzen. Ebenso zu verwerfen ist auch die Annahme eines Dreiringes und einer Doppelbindung für die „Pinabietinsäure“, die *Aschan* immer noch aufrecht erhalten möchte⁴⁾. Wir hatten schon vor längerer Zeit⁷⁾ gezeigt, dass sich alle isomeren Abietinsäuren katalytisch zu Tetrahydroverbindungen reduzieren lassen, so auch die Säure *Levy's* und *Aschan* und *Levy* haben durch die Bildung von Tetraoxy-abietinsäure aus „Pinabietinsäure“

¹⁾ Vgl. z. B. *A. Grün*, Zeitschr. Dtsch. Öl- und Fettind. **41**, 49 (1921) und *G. Dupont*, C. r. **178**, 1560 (1924) und Bl. [4] **35**, 892 (1924).

²⁾ A. **476**, 70 (1929).

³⁾ Helv. **7**, 271 (1924).

⁴⁾ A. **424**, 117 u. ff. (1921); Naphtenverbindungen, Terpene und Campherarten, **1929**, 287, 300 u. a. O.

⁵⁾ Helv. **6**, 1077 (1923).

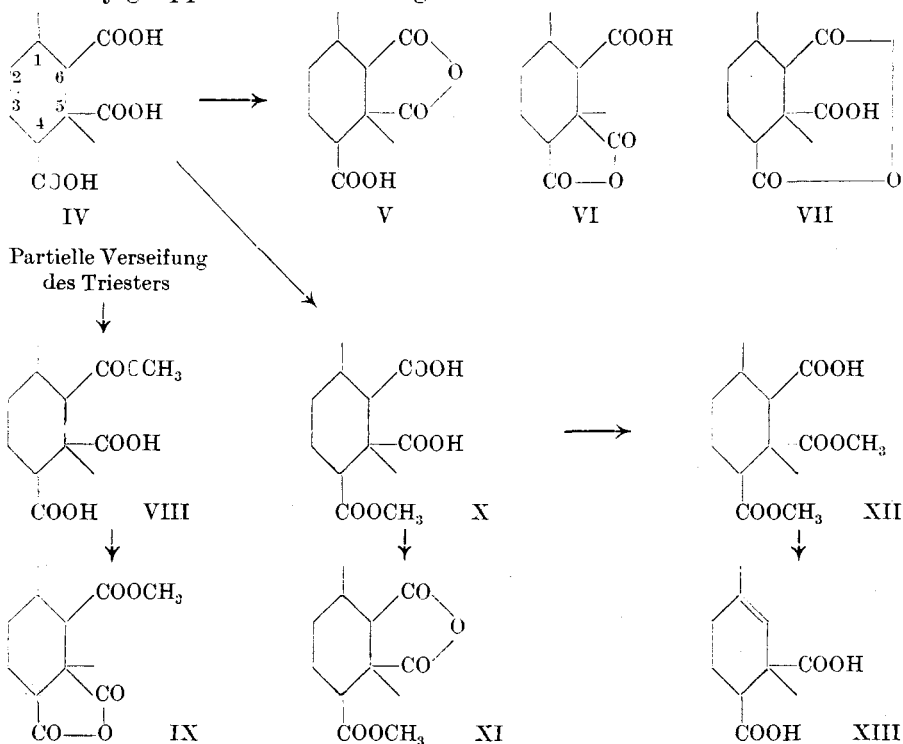
⁶⁾ B. **60**, 1923 (1927).

⁷⁾ Vergl. Helv. **5**, 340 ff. (1922).

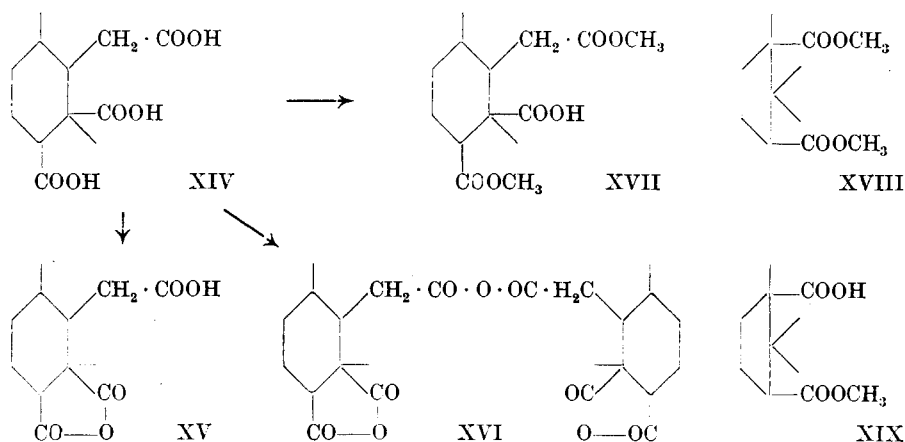
den Befund von zwei Doppelbindungen in dieser Säure erneut bestätigt. Es ist also nicht nur die Formel, sondern auch die Bezeichnung „Pinabietinsäure“ vernünftigerweise aus der Literatur zu streichen, denn der Umstand, dass die „Pinabietinsäure“ in der Drehung von der *Levy*'schen Säure etwas abweicht, berechtigt noch lange nicht die Beibehaltung eines besonderen Namens. Es ist wohl bekannt, dass man durch einfache Operationen, wie Behandlung mit Säuren und Erhitzen auf höhere Temperatur, „Abietinsäuren“ von im gewissen Umfange beliebigen Schmelzpunkten und Drehungen herstellen kann.

Im folgenden sei dann noch auf weitere Umsetzungen der Säuren C_{11} und C_{12} hingewiesen, wobei sich auch einige Gesichtspunkte ergeben werden, die uns dazu führten, vorläufig die Formel II der Abietinsäure vorzuziehen.

Die Säure $C_{11}H_{16}O_6$ wird beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt oder noch besser beim Kochen mit Acetylchlorid anhydriert. Genauer untersucht wurden nur die Produkte der letzteren Reaktion. Man kann dabei durch fraktionierte Krystallisation zwei isomere Anhydride vom Smp. etwa 100^0 und $170-172^0$ erhalten, woraus sich durch Erhitzen mit Wasser in beiden Fällen wieder die unveränderte Säure regenerieren lässt. Man kommt so zu den Formeln V—VII als möglichen Ausdruck für diese Anhydride bei Annahme der Formel IV für die Ausgangssäure. Die Formel VII wäre nur möglich, wenn sich die beiden bei der Anhydridbildung beteiligten Carboxylgruppen in *cis*-Stellung befinden würden.



Etwas abweichend davon ist das Verhalten der Säure $C_{12}H_{18}O_6$ (Formel XIV) beim Kochen mit Acetylchlorid. Es konnte dabei nur ein monomolekulares, in den üblichen Lösungsmitteln wie auch die Anhydride der niederen Homologen leicht lösliches Anhydrid vom Smp. $182-183^\circ$ (Formel XV) gefasst werden. Daneben bildet sich ein viel schwerer lösliches und sich nur sehr langsam beim Erhitzen mit Wasser umsetzendes Anhydrid vom Smp. etwa 230° , dessen Analyse auf ein dimolekulares Produkt der Formel XVI hindeutet. Beide Anhydride geben bei der Hydrolyse, die sich beim höherschmelzenden nur durch Kochen mit Salzsäure glatt bewirken liess, wieder die Ausgangssäure zurück.



Von besonderem Interesse sind auch die Verhältnisse bei der partiellen Veresterung der beiden Säuren und bei der Verseifung der neutralen Trimethylester. Während sich der Trimethylester der Säure C_{12} bei 22stündigem Kochen mit 0,1-n. alkoholischer Lauge vollständig verseifen lässt, findet unter diesen Bedingungen beim Trimethylester der Säure C_{11} nur zu etwa 58% Verseifung statt und auch nach 76stündigem Kochen waren nur 74% aller Estergruppen verseift. Man könnte also danach geneigt sein, anzunehmen¹⁾, dass die eingangs erwähnte, durch partielle Veresterung der Säure C_{11} hergestellte Dimethylestersäure vom Smp. $119-120^\circ$ die Formel XII besitzen wird, denn man kann deren Entstehung neben dem Trimethylester der Säure C_{12} besonders gut verstehen, wenn man annimmt, dass bei der Dimethylestersäure diejenige Carboxylgruppe unverestert bleibt, die in der Säure C_{12} nicht in gleicher Bindungsart vorhanden ist. Diese Dimethylestersäure ist ebenfalls schwerer

¹⁾ Bewiesen ist diese Annahme dadurch allerdings noch nicht; deshalb könnten die Formeln VIII, IX, XII und XIII eine sinngemässe Modifizierung erfahren.

verseifbar als der Trimethylester der Säure C_{12} : sie wird bei 22stündigem Kochen mit 0,1-n. alkoholischer Lauge zu 78% in Salze übergeführt und auch bei 33stündigem Kochen nur zu 84%. Es folgt daraus klar, dass auch eine zweite Estergruppe bei dem Trimethylester und dem Dimethylester der Säure C_{11} schwerer verseifbar ist als irgendeine der Estergruppen beim Trimethylester der Säure C_{12} : es scheint also eine benachbarte COOH -Gruppe eine stärkere sterische Hinderung auszuüben als die Gruppe $\text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$. Nicht ohne eine gewisse Bedeutung ist in diesem Zusammenhange das Verhalten des Camphersäuredimethylesters XVIII, der von 0,1-n. alkoholischer Lauge in 24 Stunden zu 52% und auch nach 76stündigem Kochen nur bis zu 54% verseift wurde. Man sieht aus diesen Beispielen, dass für die sterische Hinderung einer Carboxylgruppe ein quaternäres Kohlenstoffatom als benachbartes Ringglied von grösserer Bedeutung sein kann als Bindung derselben an einem quaternären Ringkohlenstoff.

Unter noch gelinderen Bedingungen — 2stündigem Kochen mit 3,5-proz. methylalkoholischer Salzsäure — lässt sich aus der Säure C_{11} auch ein Monomethylester vom Smp. 154° gewinnen, dem sicher die Formel X zukommt. Derselbe gibt beim Erwärmen mit Acetylchlorid ein bei $103\text{--}104^\circ$ schmelzendes Anhydrid (XI). Die Säure C_{12} kann auch partiell verestert werden. Mit 5-proz. methylalkoholischer Salzsäure bildete sich ein Dimethylester, dem die Formel XVII erteilt werden muss.

Wir haben eben angenommen, dass die in der Formel zu oberst stehende Carboxylgruppe der Säure C_{11} am schwersten zu verestern ist. Eine weitere Stütze dafür liefert auch das Resultat der Elektrolyse der Dimethylestersäure von C_{11} vom Smp. $119\text{--}120^\circ$ (XII), wobei unter Abspaltung von Kohlendioxyd zu gleichen Teilen ein monomolekulares und ein dimolekulares Produkt entsteht. Letztere Umsetzung tritt erfahrungsgemäss nur ein bei Carbonsäuren mit primär oder sekundär gebundenen Carboxylgruppen. Säuren mit tertiär gebundener Carboxylgruppe, wie z. B. die Campherestersäure XIX unterliegen nicht der *Kolbe'schen* Reaktion. Bei der Verseifung des aus der Diestersäure XII entstandenen Gemisches monomolekularer Umsetzungsprodukte lässt sich eine ungesättigte Dicarbonsäure $C_{10}H_{14}O_4$ vom Smp. etwa 163° gewinnen, der nach den gemachten Annahmen die Formel XIII zukommen sollte.

Die noch unklar gebliebenen Punkte in der Konstitution der Säure C_{11} , Bindung der einen Carboxylgruppe in 2 oder 4 und ferner die Frage, ob die Carboxylgruppe 5 oder 6 die stärker sterisch gehinderte ist, sollen weiter untersucht werden.

Experimenteller Teil.

Oxydation der Abietinsäure mit einer 24 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge Kaliumpermanganat. Trennung der Säuren $C_{11}H_{16}O_6$ und $C_{12}H_{18}O_6$ durch fraktionierte Verseifung der Trimethylester.

Die für alle hier beschriebenen Versuche verwendete Abietinsäure war nach der Methode von Steele¹⁾ durch Kochen von amerikanischem Kolophonium mit Eisessig hergestellt und dann einigemal aus Aceton oder Methylalkohol umkrystallisiert.

Nach einer schon früher²⁾ gegebenen Vorschrift wurden 3 kg Abietinsäure mit der 24 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge Kaliumpermanganat oxydiert, wobei zweckmässigerweise folgende Abänderung angebracht wurde. Nachdem soviel Kaliumpermanganat zugefügt war, dass man das Volumen von etwa 200 Liter erreichte, dampfte man, nachdem das Permanganat verbraucht war, auf die Hälfte ein, fügte dann wieder nach und nach Permanganatlösung zu bis zur Erreichung des Volumens von etwa 200 Liter und wiederholte diese Operationen bis nach etwa 1½ Monaten die ganze Permanganatmenge verbraucht war. Gegen Ende wurde die Temperatur bis auf 50° erhöht. Der Braunstein wurde abfiltriert, gut mit heissem Wasser gewaschen und die Lösung mit Salzsäure angesäuert. Es schieden sich dann nur geringe Mengen wasserunlöslicher Schmierstoffe ab. Durch Extraktion der wässrigen Lösung mit Äther im Extraktionsapparate erhielt man 1800 g Extrakt, woraus sich bei längerem Stehen Krystalle abschieden, die abgenutscht und mit wenig kaltem Äther gewaschen wurden.

Eine genauere Untersuchung der erhaltenen 13 g Krystalle nach der weiter unten beschriebenen Methode der partiellen Veresterung mit 5-proz. methylalkoholischer Salzsäure zeigte, dass es sich um ein Gemisch von etwa 8,5 g der Säure $C_{11}H_{16}O_6$ und 4,5 g der Säure $C_{12}H_{18}O_6$ handelt. Der flüssig gebliebene Teil des Ätherextraktes wurde mit der vierfachen Menge 25-proz. methylalkoholischer Schwefelsäure 5 Tage gekocht, wonach man die Lösung durch Erhitzen im Vakuum etwa auf die Hälfte eindampfte und mit Äther und Sodalösung in saure und neutrale Bestandteile trennte. Man erhielt so 550 g Ester. Der saure Teil wurde nochmals mit methylalkoholischer Schwefelsäure in der gleichen Weise behandelt, wodurch wieder 240 g Ester erhalten wurden. Aus der Sodalösung erhielt man schliesslich nach dem Verdampfen des darin gelösten Methylalkohols 770 g nicht vollständig veresteter saurer Produkte, die wohl grösstenteils aus Estersäuren bestehen.

Diese sauren Produkte wurden ins Silbersalz verwandelt und die erhaltenen 720 g mit Methyljodid verestert. Das Umsetzungs-

¹⁾ Am. Soc. **44**, 1333 (1922).

²⁾ Helv. **8**, 645 (1925).

produkt wurde durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Soda-lösung in saure und neutrale Anteile getrennt. Durch Ansäuern der alkalischen Lösung wurden 80 g des Säuregemisches regeneriert. Die 310 g Ester wurden bei 0,5 mm Druck einer fraktionierten Destillation unterzogen. Die dabei abgetrennten Fraktionen waren folgende:

- 1) 132–146°, 11,9 g 2) 148–155°, 28,7 g 3) 160–180°, 21,0 g
4) 180–190°, 14,2 g 5) 190–210°, 35,5 g 6) 210–230°, 54,5 g

Es wurden also zusammen etwa 165 g Destillat erhalten, während der Rest als Destillationsrückstand zurückblieb. Die Fraktion 1 erstarrte nach längerem Stehen teilweise und die Fraktion 2 fast vollständig. Durch Behandeln mit tief siedendem Petroläther erhielt man daraus 11,5 g des bei 75° schmelzenden Trimethylesters der Säure $C_{11}H_{16}O_6$. Die höheren Fraktionen wurden vorläufig noch nicht weiter untersucht. Entsprechend der ganzen Arbeitsweise ist es nicht wahrscheinlich, dass sich darin nennenswerte Mengen des Trimethylesters der Säure $C_{12}H_{18}O_6$ vorfinden könnten.

Die oben mit methylalkoholischer Schwefelsäure erhaltenen 790 g des Methylestergemisches wurden bei 0,5 mm Druck destilliert, wobei man folgende Fraktionen abtrennte:

- 1) –125°, 62 g 2) 125–175°, 188 g 3) oberh. 175°, 128 g

Es gingen also zusammen 378 g Ester über, während der Rest im Destillationsrückstand zurückblieb. Bisher wurde nur die Fraktion 2 näher untersucht, da darin die Ester der Säuren $C_{11}H_{16}O_6$ und $C_{12}H_{18}O_6$ enthalten sein mussten. Zu diesem Zwecke wurde sie einer nochmaligen sorgfältigen Fraktionierung (0,3 mm) unterzogen, die folgende Anteile ergab:

- a) 90–120°, 17,5 g b) 120–130°, 26,8 g c) 130–140°, 40,5 g
d) 140–148°, 57,3 g e) 148–160°, 40,1 g

Der Rest sott höher und wurde bei der weiteren Verarbeitung nicht berücksichtigt. Die Fraktionen a—e wurden einzeln durch Kochen mit etwas mehr als der für 3 Mol berechneten Menge alkoholischer Natronlauge verseift.

Fraktion e. Die 40,1 g Substanz wurden mit einer Lösung von 18 g Natriumhydroxyd in 130 cm³ Methylalkohol und 20 cm³ Wasser 1½ Stunden am Rückflusskühler gekocht, dann mit 150 cm³ Wasser verdünnt und noch 5 Stunden weiter gekocht. Der Methylalkohol wurde am Wasserbade verdampft. Die bräunlich gefärbte Lösung reagiert stark alkalisch. Nach dem Erkalten wurde mit Salzsäure angesäuert. Beim Stehen scheidet sich zunächst ein Öl ab und nachher Krystalle. Die abgetrennte wässrige Lösung wurde im Extraktionsapparate erschöpfend mit Äther ausgezogen, wobei man ein nicht krystallisierendes Öl erhielt. Die Krystalle wurden filtriert und durch kaltes Aceton von anhaftendem Öl befreit. Man erhielt so 2,7 g fast reiner Säure $C_{12}H_{18}O_6$.

Fraktion d lieferte in der gleichen Weise mit 26 g Natriumhydroxyd in 30 cm³ Wasser und 170 cm³ Methylalkohol verseift 10,1 g Säure C₁₂H₁₈O₆.

Fraktion c wurde mit 20 g Natriumhydroxyd in 30 cm³ Wasser und 150 cm³ Methylalkohol in der beschriebenen Weise verseift. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure schied sich auch hier wieder ein Öl ab, das aber im Gegensatze zu den Fraktionen e und d nach einigen Tagen weitgehend erstarrte. Nach dem Filtrieren wurden die Krystalle mit Aceton gewaschen, wobei ein Teil leicht in Lösung ging. Der in Aceton leicht lösliche Anteil konnte¹⁾ durch Äther weiter getrennt werden. Ungelöst blieb etwas der Säure C₁₂H₁₈O₆, die zusammen mit dem in Aceton ungelöst gebliebenem Anteil 4,4 g ausmachte. Der in Aceton und Äther leicht lösliche Teil (= 0,4 g) wurde durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt. Man kommt so zu einem Höchstschmelzpunkt von 188—190°. Die genauere Untersuchung ergab, dass es sich um einen Monomethylester der Säure C₁₁H₁₆O₆ handelt (vgl. darüber unten).

Fraktion b wurde mit einer Lösung von 14 g Natriumhydroxyd in 20 cm³ Wasser und 110 cm³ Methylalkohol verseift. Die nach mehrtägigem Stehen der isolierten Verseifungsprodukte abgeschiedenen Krystalle wurden abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Die Mutterlauge wurde erschöpfend mit Äther extrahiert. Aus dem Extrakte schieden sich nach einiger Zeit noch geringe Mengen Krystalle ab, die mit der Hauptmenge vereinigt wurden. Im ganzen wurden 3,0 g des krystallisierten Anteils erhalten, der sich nach dem Umkrystallisieren aus Wasser als der bei 188—190° schmelzende Monomethylester erwies. Aus den öligen Anteilen dieser Fraktion schieden sich nach einigem Stehen noch kleine Mengen von Krystallen ab, die in der Hauptsache aus der Säure C₁₂H₁₈O₆ bestanden.

Aus der Fraktion a konnte nur eine geringe Menge des Monomethylesters vom Smp. 188—190° erhalten werden.

Zusammen erhielt man also bei der Verseifung der verschiedenen Esterfraktionen 17,3 g der Säure C₁₂H₁₈O₆ und 3,4 g des Monomethylesters der Säure C₁₁H₁₆O₆.

Ein Teil der Säure C₁₂H₁₈O₆ wurde zur Analyse umkrystallisiert. Smp. 212—213°.

4,948 mg Subst.	gaben 10,090 mg CO ₂ und 3,15 mg H ₂ O
5,060 mg Subst.	gaben 10,330 mg CO ₂ und 3,25 mg H ₂ O
C ₁₂ H ₁₈ O ₆	Ber. C 55,77 H 7,09%
	Gef. „ 55,73; 55,72 „ 7,14; 7,20%

¹⁾ Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels.

Monomethylester der Säure C₁₁H₁₆O₆ vom Smp. 188—190° (VIII).

Durch Umkrystallisieren aus Wasser wird der im vorigen Abschnitt gewonnene Monomethylester in Form derber Nadeln erhalten. Den angegebenen Schmelzpunkt beobachtet man, wenn man die ganz reine Substanz in einen auf 170° vorgewärmten *Berl*-Block bringt und dann die Temperatur um 4° pro Minute steigert.

3,349 mg Subst. gaben 6,86 mg CO₂ und 2,15 mg H₂O
 13,703 mg Subst. verbr. 5,31 cm³ 0,02-n. Natronlauge
 C₁₂H₁₈O₆ Ber. C 55,77 H 7,09% Äquiv.-Gew. 129
 Gef. „ 55,87 „ 7,18% „ „ 129

Anhydrid (IX). 0,2 g des Monomethylesters wurden 1 Tag mit einem grossen Überschusse von Acetylchlorid am Wasserbade erwärmt. Nach dem Eindampfen im Vakuum erhält man einen krystallinischen Rückstand, der mit Petroläther gewaschen wurde. Die farblosen Nadelchen schmelzen bei 136—137°. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther vom Sdp. 70—80° lag der Smp. bei 137—137,5°.

3,632 mg Subst. gaben 7,94 mg CO₂ und 2,26 mg H₂O
 C₁₂H₁₆O₅ Ber. C 59,96 H 6,75%
 Gef. „ 59,62 „ 6,96%

Verseifung. 1,83 g des Monomethylesters wurden mit einer Lösung von 5 g Natriumhydroxyd in 25 cm³ Wasser 6 Stunden gekocht. Nach dem Ansäuern der erkalteten Lösung mit Salzsäure entsteht ein reichlicher Niederschlag, der abfiltriert und mit Wasser gewaschen wurde. Die erhaltenen 1,66 g (= 96% Ausbeute) bestehen aus fast reiner Säure C₁₁H₁₆O₆. Sie schmelzen direkt bei 216° und nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser bei 219°. Die Mischprobe mit anderen Präparaten der Säure C₁₁H₁₆O₆ zeigt keine Depression.

3,993 mg Subst. gaben 7,96 mg CO₂ und 2,365 mg H₂O
 4,000 mg Subst. gaben 7,96 mg CO₂ und 2,38 mg H₂O
 C₁₁H₁₆O₆ Ber. C 54,11 H 6,56%
 Gef. „ 54,30; 54,29 „ 6,63; 6,66%

Oxydation der Abietinsäure mit einer 12 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge Kaliumpermanganat¹⁾. Trennung der Säuren C₁₁H₁₆O₆ und C₁₂H₁₈O₆ durch partielle Veresterung.

Von einem Versuch der Oxydation der Abietinsäure bei Zimmer-temperatur mit einer 12 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge Kaliumpermanganat, wobei die Ausbeuten nicht genauer bestimmt wurden, isolierte man durch vollständige Veresterung der wasserlöslichen Oxydationsprodukte mit methylalkoholischer Schwefelsäure und dann der dabei sauer gebliebenen Anteile übers Silbersalz das Gemisch der Methylester. Durch Verseifung der zwischen etwa

¹⁾ Wegen der Arbeitsweise vgl. auch *Helv.* **8**, 643 (1925).

120—160° (0,5 mm) siedenden Anteile durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 130° und längeres Stehenlassen der Verseifungsprodukte wurden 42,8 g des krystallisierten Gemisches der Säuren $C_{11}H_{16}O_6$ und $C_{12}H_{18}O_6$ erhalten, das durch Waschen mit kaltem Aceton von öligen Beimengen befreit war.

Die 42,8 g des Säuregemisches wurden mit 750 cm³ 5-proz. methylalkoholischer Salzsäure 2 Stunden gekocht und dann die Hälfte des Methylalkohols im Vakuum abgesaugt. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde mit Äther und Sodalösung in saure und neutrale Bestandteile getrennt. Die sauren Anteile isolierte man nach vorheriger Entfernung des Methylalkohols durch Erwärmen im Vakuum, indem man die mit Salzsäure angesäuerte Sodalösung mit Äther erschöpfend extrahierte. Die 13 g neutralen Esters destillierte man im Vakuum, wobei die Gesamtmenge bei 150—151° (1 mm) sott. Die ersten übergehenden Tropfen wurden gesondert auffangen und durch Erhitzen mit Salzsäure auf 130° im geschlossenen Rohr verseift. Nach dem Umkrystallisieren aus Aceton schmilzt die Säure bei 212—213° und gibt gemischt mit einem Präparat der gleich schmelzenden reinen Säure $C_{12}H_{18}O_6$ keine Schmelzpunktsdepression. Es folgt also, dass bei dieser Arbeitsweise nur diese Säure vollständig verestert werden kann.

Die sauren Anteile wurden wieder in der gleichen Weise verestert und dann in saure und neutrale Bestandteile getrennt, wobei man 8,6 g Ester erhielt. Man überzeugte sich wieder durch Verseifung einer geringen Menge Vorlauf, dass reiner Trimethylester der Säure $C_{12}H_{18}O_6$ entstanden war.

Diese Operationen wurden noch viermal wiederholt, wobei man nacheinander 5,0 g, 3,0 g, 1,5 g und 0,8 g neutralen Esters erhielt. Gegen Ende zeigt der saure Anteil eine weit stärkere Neigung zum Krystallisieren als anfangs. Die bei der letzten Veresterung regenerierten 9,0 g Säure krystallisieren vollständig und wurden durch Umlösen aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther gereinigt. Der Schmelzpunkt liegt bei 119—120° und ändert sich bei nochmaligem Umkrystallisieren nicht.

5,078 mg Subst. gaben 10,640 mg CO₂ und 3,37 mg H₂O

5,830 mg Subst. gaben 12,200 mg CO₂ und 3,84 mg H₂O

14,570 mg Subst. verbrauchten 2,678 cm³ 0,02-n. Natronlauge

$C_{13}H_{20}O_6$	Ber. C 57,3	H 7,3%	Äquiv.-Gew. 272
	Gef. „ 57,16; 57,10	„ 7,43; 7,37%	„ „ 273

Ein kleiner Teil dieser Dimethylestersäure (XII) wurde durch Kochen mit Kalilauge vollständig verseift. Die dabei entstehende Säure krystallisierte man aus Aceton um. Der Schmelzpunkt lag danach bei 218—219° und beim Mischen mit der Säure $C_{11}H_{16}O_6$ tritt keine Depression ein.

4,721 mg Subst. gaben 9,380 mg CO₂ und 2,83 mg H₂O
 5,085 mg Subst. gaben 10,085 mg CO₂ und 2,99 mg H₂O
 $C_{11}H_{16}O_6$ Ber. C 54,11 H 6,56%
 Gef. „ 54,20; 54,12 „ 6,71; 6,58%

Aus den angewandten 42,8 g des Säuregemisches wurden zusammen 31,9 g Trimethylester der Säure $C_{12}H_{18}O_6$ und 9 g der Dimethylestersäure von $C_{11}H_{16}O_6$ erhalten.

Der Trimethylester der Säure $C_{12}H_{18}O_6$ wurde verseift und die gewonnene Säure durch Umkrystallisieren gereinigt. Smp. 212—213°.

5,128 mg Subst. gaben 10,500 mg CO₂ und 3,25 mg H₂O
 5,046 mg Subst. gaben 10,330 mg CO₂ und 3,23 mg H₂O
 $C_{12}H_{18}O_6$ Ber. C 55,77 H 7,09%
 Gef. „ 55,86; 55,87 „ 7,09; 7,16%

Krystallographische Untersuchung des Dimethylesters der Säure $C_{11}H_{16}O_6$ (Smp. 119—120°), ausgeführt von Fr. S. Nanninga, Mineralog. geolog. Institut der Universität Utrecht.

Die Krystalle des Dimethylesters zeigen rhombische Symmetrie. An einigen ausgewählten Krystallen erlaubten die Flächen 001 (c), 010 (b), 011 (m), 110 (n) und 101 (o) und ein einziges Mal die Flächen 111 und 021 eine genauere Messung. Einige Individuen zeigten Zwillingsbildung.

Die Krystalle sind mittels des Theodolith-Goniometers gemessen. Die äussere Mattheit der Krystalle lieferte hier keine Schwierigkeiten.

Normalenwinkel 001 (c), 011 (m), 48°1' (± 5')
 001 (c), 101 (o), 59°15' (± 6').

Aus diesen Werten ergibt sich für das Axenverhältnis $a : b : c = 0,661 : 1 : 1,111$.

Die Kleinheit der Krystalle und auch ihre Mattheit erlaubten keine genaue Messung der optischen Konstanten. Mit Hilfe der *Becke*-linie wurde einer der drei Hauptbrechungsindices zwischen 1,622 und 1,637 gefunden, jedoch gelang es uns nicht mittels des Totalrefraktometers nach *Abbé-Pulfrich* die verschiedenen Brechungsindices zu messen.

Der Winkel der optischen Axen ist 62° (weisses Licht). Die Lage der Ebene der optischen Axen konnten wir bei diesen verzerrten Krystallen nicht bestimmen.

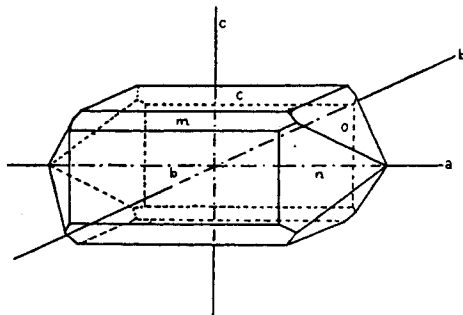


Fig. 1.

Oxydation der Abietinsäure mit Kaliumpermanganat und mit Salpetersäure.

1200 g der wasserunlöslichen Oxydationsprodukte, herrührend von einer Oxydation der Abietinsäure mit einer 10 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge Kaliumpermanganat, wurden in der

früher¹⁾ angegebenen Weise mit Salpetersäure oxydiert. Der so schliesslich nach dem Eindampfen am kochenden Wasserbade unter wiederholtem Zusatz von Wasser erhaltene ölige Rückstand (= 600 g) wurde mit 1200 cm³ Methylalkohol und 300 g konz. Schwefelsäure 5 Tage gekocht. Nach dem Abdestillieren der Hälfte des Lösungsmittels durch Erwärmen im Vakuum wurde mit Wasser und Äther versetzt und mittels Soda in saure und neutrale Bestandteile getrennt.

Aus dem neutralen Teil erhielt man 35 g einer zwischen 135—155° (0,6 mm) siedenden Fraktion, neben einem Vorlauf und einer grossen Menge höhersiedender Produkte. Durch 20stündiges Kochen mit konz. Salzsäure wurden die 35 g Ester verseift. Bei längerem Stehen konnten wir aus dem zunächst öligen Verseifungsprodukt 18 g eines krystallisierten Säuregemisches erhalten, das mit 100 cm³ Methylalkohol und 5 g Schwefelsäure 40 Stunden gekocht wurde. Das Reaktionsprodukt wurde wie oben mit Sodalösung in saure und neutrale Bestandteile zerlegt. Von letzteren wurden 10,7 g erhalten, die aus dem Trimethylester der Säure C₁₂H₁₈O₆ bestehen. Von den sauren Anteilen wurden 9,5 g gewonnen (Dimethylester XII der Säure C₁₁H₁₆O₆).

Die bei der Behandlung der ursprünglichen 600 g Oxydationsprodukte mit methylalkoholischer Schwefelsäure mittels Soda abgetrennten sauren Produkte wurden über das Silbersalz verestert. Die nachfolgende fraktionierte Destillation der Ester lieferte 21,1 g einer bei 120—160° (0,6 mm) siedenden Fraktion, die in der schon oben beschriebenen Weise partiell verseift wurde. Dazu wurde das Öl mit 75 cm³ Methylalkohol, 10 cm³ Wasser und 10 g Natriumhydroxyd behandelt. Das Verseifungsprodukt krystallisierte grossenteils. Um es vom anhaftenden Öl zu befreien, wurde es mit Wasser verrieben und scharf abgenutscht, wobei die Hauptmenge des Öls ins Filtrat geht. Die Krystalle wurden dann weiter wie oben mit Aceton und dann der Rückstand nach dem Verdampfen des Acetons mit Äther behandelt. Man erhielt so zusammen 0,9 g in Aceton und Äther unlöslichen Produkts (Säure C₁₂H₁₈O₆) und 4 g ätherlöslichen Anteils, der ganz krystallisiert und aus dem Monomethylester VIII der Säure C₁₁H₁₆O₆ besteht.

Über die Anhydride der Säure C₁₁H₁₆O₆ (V—VII ?).

Reinste Säure wurde mit dem mehrfachen Volumen Acetylchlorid 24 Stunden am Wasserbade erhitzt. Nach dem Abdampfen der flüchtigen Anteile im Vakuum wurde der ganz krystallisierende Rückstand aus Benzol fraktioniert krystallisiert. Die zuerst ausfallenden Anteile schmelzen innerhalb weniger Grade bei etwa 170°, dann kommen etwas tiefer und unschärfer schmelzende Fraktionen

¹⁾ Helv. 8, 635 (1925).

und die am leichtesten löslichen schmolzen bei etwa 100°. Weiteres Umlösen dieser beiden extremen Anteile zeigte, dass es sich um zwei verschiedene Anhydride handelt. Das erstere schmilzt dann bei 170—172° und ändert bei nochmaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt nicht mehr. Das letztere zeigt einen Smp. von 98—100°. Beide Anhydride sind deutlich krystallisiert.

Weitere Versuche zeigten, dass sowohl die direkt aus dem Oxydationsprodukt der Abietinsäure auskrystallisierte, wie auch die mit Salzsäure auf 130° erhitzte Säure $C_{11}H_{16}O_6$ das gleiche bei 170—172° schmelzende Anhydrid liefern. In allen Fällen ist dieser Schmelzpunkt nicht sehr scharf. Es macht sich schon bei etwa 165° ein deutliches Sintern bemerkbar und die Schmelze wird erst bei etwa 175° klar. Die Analysen von Präparaten verschiedener Darstellungen stimmen aber gut auf das Anhydrid.

Anhydrid vom Smp. 170—172° der direkt aus dem Oxydationsprodukt abgeschiedenen Säure.

4,731 mg Subst. gaben 10,170 mg CO_2 und 2,75 mg H_2O
 4,699 mg Subst. gaben 10,100 mg CO_2 und 2,70 mg H_2O
 $C_{11}H_{14}O_5$ Ber. C 58,38 H 6,24%
 Gef. „ 58,63; 58,63 „ 6,53; 6,45%

Anhydrid vom Smp. 170—172° der mit Salzsäure erhitzten Säure.

4,722 mg Subst. gaben 10,145 mg CO_2 und 2,68 mg H_2O
 4,908 mg Subst. gaben 10,510 mg CO_2 und 2,80 mg H_2O
 Gef. C 58,60; 58,45 H 6,35; 6,39%

Anhydrid Smp. 98—100°.

4,897 mg Subst. gaben 10,465 mg CO_2 und 2,86 mg H_2O
 5,070 mg Subst. gaben 10,855 mg CO_2 und 2,90 mg H_2O
 Gef. C 58,33; 58,41 H 6,54; 6,40%

Beim Stehen nehmen die Anhydride langsam Wasser auf unter Erhöhung des Schmelzpunktes. Besonders auffallend ist die starke Erhöhung beim Anhydrid vom Smp. 98—100°, wobei sich die Zusammensetzung nur wenig ändert. So zeigte z. B. ein Präparat nach 1½-jährigem Stehen einen Schmelzpunkt von etwa 180° und die Analysenwerte:

Gef. C 57,87 H 6,40%

Beim Erwärmen beider Anhydride mit Wasser wird die unveränderte Säure vom Smp. 218—219° zurückgewonnen.

4,809 mg Subst. gaben 9,540 mg CO_2 und 2,94 mg H_2O
 4,792 mg Subst. gaben 9,520 mg CO_2 und 2,93 mg H_2O
 $C_{11}H_{16}O_6$ Ber. C 54,11 H 6,56%
 Gef. „ 54,13; 54,20 „ 6,86; 6,84%

Versuche, aus dem Anhydrid vom Smp. 170—172° durch Behandeln mit 1 Mol Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung einen krystallisierten Monomethylester der Säure $C_{11}H_{16}O_6$ zu erhalten, lieferten ein nur langsam und zu geringem Teil erstarrendes Produkt, das unscharf bei etwa 150—160° schmilzt.

Über den Monomethylester X der Säure $C_{11}H_{16}O_6$.

2 g der Säure vom Smp. 218—219° wurden mit 70 cm³ 3,5-proz. methylalkoholischer Salzsäure 2 Stunden gekocht. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das Umsetzungsprodukt mit Sodalösung in saure und neutrale Bestandteile getrennt. Von letzteren waren nur Spuren entstanden. Der saure Anteil krystallisierte teilweise. Durch Behandeln mit Benzol konnten geringe Mengen unveränderter Säure abgetrennt werden. Aus der konzentrierten Benzollösung wurde durch Zusatz von Petroläther ein feines Pulver ausgefällt, das nach nochmaligem Umfällen bei 154—156° schmilzt.

	4,916 mg Subst. gaben	10,015 mg CO ₂ und	3,14 mg H ₂ O
	4,773 mg Subst. gaben	9,750 mg CO ₂ und	3,09 mg H ₂ O
	8,446 mg Subst. verbr.	0,67 cm ³ 0,1-n. Baryumhydroxydlösung	
$C_{12}H_{18}O_6$	Ber. C 55,77	H 7,09%	Äquiv.-Gew. 130
	Gef. „ 55,60; 55,70	„ 7,15; 7,23%	„ „ 126

Anhydrid des Monomethylesters (XI). Der Monomethylester wurde mit überschüssigem Acetylchlorid 24 Stunden am Wasserbade erhitzt. Nach Eindampfen im Vakuum wurde der Rückstand aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther fraktioniert krystallisiert. Zuerst krystallisiert eine kleine Menge vom Smp. etwa 170° aus, die nicht näher untersucht werden konnte. Die Hauptmenge wurde in Form schöner Nadelchen vom Smp. 109—110° gewonnen. Nach dem Umkrystallisieren aus den gleichen Lösungsmitteln sinkt der Schmelzpunkt auf 103—104° und bleibt bei weiterem Umlösen konstant.

	4,858 mg Subst. gaben	10,635 mg CO ₂ und	3,04 mg H ₂ O
	4,817 mg Subst. gaben	10,530 mg CO ₂ und	3,02 mg H ₂ O
$C_{12}H_{16}O_5$	Ber. C 59,98	H 6,70%	
	Gef. „ 59,73; 59,66	„ 7,02; 7,03%	

Über die Anhydride der Säure $C_{12}H_{18}O_6$.

Das Anhydrid wurde durch 24stündiges Kochen der Säure vom Smp. 212—213° mit überschüssigem Acetylchlorid gewonnen. Nach dem Abdestillieren der flüchtigen Produkte durch Erwärmen im Vakuum wird der Rückstand mit Benzol digeriert. Dabei bleibt ein Teil als krystallinisches Pulver ungelöst, das beim Umkrystallisieren aus viel heissem Benzol unscharf zwischen etwa 215—235° schmilzt. Die so in Form glänzender Blättchen erhaltenen Produkte von verschiedenen Darstellungen her zeigen nicht den genau gleichen Schmelzpunkt, sie schmelzen aber alle in dem angegebenen Intervall. Der in Benzol kalt ziemlich gut lösliche Anteil wurde aus einem Gemisch von Benzol und Cyclohexan umkrystallisiert. Wenn die Produkte so einmal umgelöst sind, kann man sie weiter auch aus Benzol umkrystallisieren. Man kommt so bei den verschiedenen

Darstellungen zu Präparaten, die im Vergleich zu dem obigen ziemlich scharf bei 180—183° schmelzen. Bei ganz langsamem Krystallisieren gelingt es auch, ganz scharf bei 182—183° schmelzende Präparate zu erhalten (wohl Produkt XV). Alle diese Schmelzpunktsangaben beziehen sich auf die im Vakuum bei 100° zur Gewichtskonstanz getrockneten Produkte. Dieser Umstand ist von Bedeutung, da manche Präparate direkt aus dem Lösungsmittel in Form durchsichtiger Krystalle ausfallen, die beim Trocknen trübe werden. Es wurden auch aus den Mutterlaugen erhaltenen Präparate von unscharfem Smp. 170—180° analysiert. Alle diese unscharf schmelzenden¹⁾ Produkte, mit Ausnahme der zwischen 215° und 235° schmelzenden, stimmen ungefähr auf das Anhydrid der Säure $C_{12}H_{18}O_6$.

Smp. 182—183°.

4,780 mg Subst. gaben 10,470 mg CO_2 und 2,94 mg H_2O

4,899 mg Subst. gaben 10,720 mg CO_2 und 3,03 mg H_2O

$C_{12}H_{18}O_6$ Ber. C 59,98 H 6,70%

Gef. „ 59,75; 59,70 „ 6,88; 6,92%

Smp. 170—180°.

5,054 mg Subst. gaben 11,170 mg CO_2 und 3,10 mg H_2O

5,130 mg Subst. gaben 11,370 mg CO_2 und 3,10 mg H_2O

Gef. C 60,30; 60,46 H 6,86; 6,77%

Smp. 170—180° (anderes Präparat).

4,749 mg Subst. gaben 10,490 mg CO_2 und 2,85 mg H_2O

4,432 mg Subst. gaben 9,820 mg CO_2 und 2,69 mg H_2O

Gef. C 60,25; 60,44 H 6,72; 6,79%

Während also diese tief und unscharf schmelzenden Anhydride einen nur wenig zu hohen Kohlenstoffgehalt aufweisen, fand man bei den hochschmelzenden Präparaten einen viel zu hohen Wert. Die im folgenden mitgeteilten Resultate stellen den Durchschnitt von mindestens je zwei Analysen dar.

Smp. 215—225° Gef. C 62,4 H 6,7%

Smp. 233—234° „ „ 61,5 „ 6,7%

Smp. 228—230° „ „ 61,5 „ 6,8%

$C_{24}H_{30}O_9$ Ber. C 62,30 H 6,55%

Es scheint also, dass hier in meistens nicht ganz reiner Form das dimolekulare Tripelanhydrid der Säure $C_{12}H_{18}O_6$ vorliegt (vgl. Formel XVI).

Das Anhydrid vom Smp. 182—183° gibt übrigens mit dem bei 170—172° schmelzenden Anhydrid der Säure $C_{11}H_{16}O_6$ eine starke Depression des Schmelzpunktes auf 160—170°.

Um nachzuweisen, dass sich auch die hochschmelzenden Präparate mit hohem Kohlenstoffwerte von der Säure $C_{12}H_{18}O_6$

¹⁾ Sie sind wohl durch geringe Mengen des oberhalb 215° schmelzenden Produkts verunreinigt.

ableiten, wurde eine Probe des bei 233—234° schmelzenden Produkts durch Kochen mit verdünnter Salzsäure hydratisiert. Es tritt so nach etwa 8 Stunden vollständige Auflösung ein, während beim Kochen mit Wasser allein nur sehr langsame Einwirkung stattfindet. Die so erhaltene Säure schmilzt bei 212—213° und gibt mit der gleichschmelzenden Ausgangssäure $C_{12}H_{18}O_6$ keine Schmelzpunktsdepression. Auch die Analysenwerte stimmen.

4,670 mg Subst. gaben	9,585 mg CO_2 und	3,02 mg H_2O
5,000 mg Subst. gaben	10,240 mg CO_2 und	3,20 mg H_2O
$C_{12}H_{18}O_6$	Ber. C 55,77	H 7,09%
	Gef. „ 55,98; 55,86	„ 7,24; 7,16%

Auch die tiefer schmelzenden Anhydride geben beim Kochen mit Wasser oder verdünnter Salzsäure die reine Säure $C_{12}H_{18}O_6$. Dabei zeigte es sich, dass die scharf bei etwa 182° schmelzenden Präparate schon beim Kochen mit Wasser ziemlich rasch in Lösung gehen, die unscharf schmelzenden dagegen mit Salzsäure erhitzt werden müssen.

Die aus dem bei etwa 230° schmelzenden Anhydrid regenerierte Säure wurde nochmals ins Anhydrid verwandelt. Man konnte wieder in der gleichen Weise einen tiefer bei etwa 180° und einen bei etwa 220—230° schmelzenden Anteil isolieren. Letzterer wurde durch weitere Reinigung auf einen Schmelzpunkt von 228—230° gebracht. Die Analysenwerte (Mittel von je zwei Bestimmungen) desselben waren:

Gef. C 61,7 H 6,4%

Nach einjährigem Aufbewahren in einem mit Phosphorpentoxyd gefüllten Exsikkator waren die Analysenwerte praktisch unverändert:

Gef. C 61,6 H 6,3%

Auch dieses Anhydrid lieferte wieder die bei 212—213° schmelzende Säure $C_{12}H_{18}O_6$ (Gef. C 55,76, H 7,03%).

Über Ester der Säure $C_{12}H_{18}O_6$.

Partielle Veresterung. 0,4 g reiner Säure vom Smp. 212 bis 213° wurden mit 20 cm³ 5-proz. methylalkoholischer Salzsäure 2 Stunden gekocht. Nach der Trennung in saure und neutrale Bestandteile wurden von letzteren 0,15 g und von den ersteren 0,2 g erhalten, die vollständig erstarren. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol war der Schmelzpunkt bei 148—149°. Der Analyse nach liegt ein Dimethylester der Säure $C_{12}H_{18}O_6$ (XVII) vor.

4,771 mg Subst. gaben	10,300 mg CO_2 und	3,46 mg H_2O
5,046 mg Subst. gaben	10,880 mg CO_2 und	3,56 mg H_2O
10,45 mg Subst. verbrauchten	1,823 cm ³ 0,02-n. Natronlauge	
$C_{14}H_{22}O_6$	Ber. C 58,7	H 7,7%
	Gef. „ 58,90; 58,84	„ 8,12; 7,91%
		Äquiv. Gew. 286

Trimethylester. Um zu sehen, ob der neutrale Ester der reinsten Säure nicht vielleicht doch in krystallisierter Form erhalten werden könne, wurde solcher über das Silbersalz mit Methyljodid hergestellt. Der Siedepunkt war scharf bei 133—134° (0,1 mm) und die Ausbeute betrug 85%. Auch bei langem Stehen bleibt die Substanz flüssig.

4,188 mg Subst. gaben 9,21 mg CO₂ und 3,00 mg H₂O

C ₁₅ H ₂₄ O ₆	Ber. C 60,0	H 8,0%
	Gef. „ 59,98	„ 8,02%

Einige Umsetzungen und Eigenschaften der Säuren C₁₁H₁₆O₆ und C₁₂H₁₈O₆.

Schmelzpunkte. Wir hatten früher¹⁾ für die Säure C₁₁H₁₆O₆ einen Schmelzpunkt von 224° und für die zweite einen solchen von 215—216° angegeben. Wiederholte Schmelzpunktsbestimmungen zeigten uns, dass die erhaltenen Werte sehr von der Art des Erhitzens abhängen. Um einen zuverlässigen Vergleich der verschiedenen Präparate zu ermöglichen, sind wir bei den Bestimmungen jetzt so vorgegangen, dass wir den benützten *Berl*-Block vor dem Einstecken des Schmelzpunktröhrchens auf etwa 20° unterhalb des Schmelzpunktes der Substanz erhitzten und dann die Temperatur um 4° pro Minute steigerten. So findet man bei den reinsten Präparaten den in dieser Arbeit angegebenen Schmelzpunkt von 218 bis 219° für die Säure C₁₁H₁₆O₅ bzw. 212—213° für die Säure C₁₂H₁₈O₆. Der Mischschmelzpunkt beider liegt dann bei etwa 203—205°. Die durch Ozonisation der Abietinsäure erhaltene Säure C₁₂H₁₈O₆ zeigt auch den Schmelzpunkt von 212—213° und gibt mit der durch Permanganatoxydation erhaltenen Säure keine Schmelzpunktsdepression.

Die Ursache der Empfindlichkeit der Säuren bei den Schmelzpunktsbestimmungen liegt in der leichten Wasserabspaltung. So spaltet z. B. die Säure C₁₁H₁₆O₆ beim Schmelzpunkt innerhalb zwei Stunden 1 Mol Wasser ab. Kohlendioxyd oder andere Gase werden dabei nicht entwickelt. Das gebildete Anhydrid schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 182—183°, war aber nicht analysenrein. Es siedet unter 12 mm unzersetzt bei etwa 200°. Durch Erhitzen mit Wasser liefert das Anhydrid die unveränderte Säure C₁₁H₁₆O₆.

Optische Aktivität. Sowohl die Säure C₁₁H₁₆O₆ wie auch der bei 75° schmelzende Trimethylester sind in konzentrierter alkoholischer Lösung optisch inaktiv. Die Bestimmungen wurden im 20 cm-Rohr ausgeführt. Auch die mit Salzsäure auf 130° erhitzte Säure war inaktiv.

Die Säure C₁₂H₁₈O₆ zeigt in 4-proz. alkohol. Lösung $[\alpha]_D = -5^\circ$.

¹⁾ Helv. 8, 645 und 650 (1925).

Oxydationen der Säure $C_{12}H_{18}O_6$. Bei der Oxydation mit Salpetersäure nach einer früher¹⁾ genau beschriebenen Arbeitsweise bleibt die Säure unverändert. Auch kurzes Erhitzen mit Salpetersäure von $d = 1,52$ verändert die Säure nicht. Bei längerem Erhitzen tritt weitgehender Abbau ein, wobei sich jedoch die Säure $C_{11}H_{16}O_6$ nicht nachweisen liess. Erhitzen mit verdünnter alkalischer Permanganatlösung führt zu rascher Oxydation. Es entsteht ein Gemisch von Oxydationsprodukte, worunter Säure $C_{11}H_{16}O_6$ nicht aufgefunden werden konnte.

Verseifungsversuche bei Estern. Gearbeitet wurde nach der früher gegebenen Vorschrift²⁾ durch Kochen mit etwa 0,1-n. alkoholischer Natronlauge. Es wurde zunächst festgestellt, dass Camphersäure-dimethylester durch 24ständiges Kochen zu 52,4% und durch 3tägiges zu 54,2% verseift wird.

a) Trimethylester der Säure $C_{11}H_{16}O_6$.

0,2347 g Substanz wurden 22 Stunden mit 50 cm³ 0,0996-n. alkohol. Natronlauge gekocht. Zum Zurücktitrieren wurden 35,2 cm³ 0,1015-n. Salzsäure benötigt. Verseift waren somit 58% der Estergruppen. 0,2465 g Substanz wurden mit 50 cm³ Lauge wie oben 76 Stunden gekocht. Zum Zurücktitrieren waren 30,22 cm³ Salzsäure nötig. Verseift waren 74% der Estergruppen.

b) Trimethylester der Säure $C_{12}H_{18}O_6$.

0,2707 g Substanz wurden wie oben mit 50 cm³ Lauge 22 Stunden gekocht. Zum Zurücktitrieren waren 21,4 cm³ Salzsäure nötig. Verseift waren 104% der Estergruppen.

c) Dimethylester XII der Säure $C_{11}H_{16}O_6$ (Smp. 119—120°).

0,3300 g Substanz wurden mit 50 cm³ der gleichen Lauge 22 Stunden gekocht. Zum Zurücktitrieren waren 21,17 cm³ der Salzsäure nötig. Verseift bzw. neutralisiert waren 78% der Ester- und Carboxylgruppen. 0,3437 g Substanz wurden mit 50 cm³ der Natronlauge 33 Stunden gekocht. Zum Zurücktitrieren waren 17,92 cm³ Salzsäure nötig. Verseift bzw. neutralisiert waren 84% der Ester- und Carboxylgruppen.

Dehydrierung der Säure $C_{11}H_{16}O_6$.

1,63 g der reinsten Säure wurden mit 5 g Selen in einer zusammengeschmolzenen Glasapparatur (ohne Kork- oder Gummiverbindungen), bestehend aus einem Kolben mit 75 cm hohem Steigrohr und einer auf — 80° gekühlten Vorlage, 30 Stunden auf 300° erhitzt. Es tritt dabei bald ein tiefsiedendes Öl auf, das während der Operation teilweise in die Vorlage übergang. Der Rest desselben wurde durch Evakuieren und Erwärmen in die Vorlage überdestilliert. Durch Zusatz eines Körnchens Calciumchlorid wurde eine geringe Menge beigemengten Wassers aufgenommen. Das leichtflüssige farblose Öl wurde dann abgegossen und aus einem kleinen Kölbchen über Natrium destilliert. Der Siedepunkt liegt bei 130 bis 135°. Wie die Oxydation zeigt, liegt hier m-Xylol vor, das in etwa 25-proz. Ausbeute (= 0,19 g) entstanden war.

¹⁾ Helv. **8**, 635 (1925).

²⁾ Helv. **6**, 848 (1923).

Die 0,19 g des entstandenen Kohlenwasserstoffs wurden mit einer Lösung von 1,2 g Kaliumpermanganat und 0,2 g Natriumhydroxyd in 30 cm³ Wasser am Rückflusskühler gekocht; nach 3½ Stunden wurde nochmals 0,12 g Kaliumpermanganat zugefügt und noch 1½ Stunden gekocht. Nach dem Erkalten wurde durch Zusatz von Schwefelsäure und Natriumbisulfit aufgearbeitet. Die sich dabei abscheidende farblose Fällung wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und über Phosphorpentoxyd getrocknet. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei etwa 300°, wobei teilweise Sublimation eintritt. Ein Vergleichspräparat von Isophtalsäure verhielt sich genau gleich. Die erhaltenen 0,10 g Säure (= 30% Ausbeute aus dem Kohlenwasserstoff) wurden mit Diazomethan verestert. Nach dem Umkrystallisieren aus wässrigem Methylalkohol schmilzt der Ester bei 67—68° und ändert den Schmelzpunkt bei nochmaligem Umlösen nicht. Eine Mischprobe mit dem bei gleicher Temperatur schmelzenden Dimethylester synthetischer Isophtalsäure zeigt keine Depression.

4,368 mg Subst. gaben 9,875 mg CO₂ und 2,00 mg H₂O
 19,198 mg Subst. wurden 5 Stunden mit 2,5 cm³ 0,2-n. Natronlauge
 gekocht, wonach 0,991 cm³ davon verbraucht waren.
 C₁₀H₁₀O₄ Ber. C 61,8 H 5,1 % Äquiv. Gew. 98
 Gef. „ 61,66 „ 5,12% „ „ 97

Dehydrierung der Säure C₁₂H₁₈O₆.

4 g reiner Säure wurden mit 4,5 g Selen in dem oben beschriebenen Apparat zunächst 24 Stunden bei 300° und dann weitere 24 Stunden bei 340° dehydriert. Das Reaktionsgemisch wurde mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung mit Calciumchlorid getrocknet und der Äther mit einer Widmer-Spirale abdestilliert. Nach zweimaligem Destillieren des erhaltenen gelblichen Öles über Natrium erhielt man 0,5 g (= 25% Ausbeute) einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp. 167—171°, die den typischen Geruch des Hemellitols (1,2,3-Trimethyl-benzol) hatte. Die Daten waren:

$d_4^{24} = 0,8824$, $n_D^{24} = 1,5058$, M_D Ber. für C₉H₁₂ $\bar{3} = 40,16$, Gef. 40,39
 Für reinstes Hemellitol gibt v. Auwers¹⁾ an: $d_4^{22} = 0,8913$, $n_D^{22} = 1,5117$
 3,674 mg Subst. gaben 12,08 mg CO₂ und 3,38 mg H₂O
 C₉H₁₂ Ber. C 89,92 H 10,08%
 Gef. „ 89,67 „ 10,29%

Eine zweite Dehydrierung, wobei 4 g der Säure mit 5,5 g Selen 10 Stunden auf 325—340° erhitzt wurden, wonach die Selenwasserstoffentwicklung beendet war, gab nur 0,3 g Hemellitol. Es scheint also das längere Dehydrieren bei tieferer Temperatur günstig zu sein.

Oxydation mit Chromsäure. Es wurde dazu nach einer Vorschrift gearbeitet, die G. Schultz²⁾ für die Oxydation des 1,2,4-Trimethylbenzols zu Trimellitsäure ver-

¹⁾ B. 58, 2816 (1925).

²⁾ B. 42, 3604 (1909).

wandte. 0,63 g des obigen Kohlenwasserstoffs (es wurde dazu ausser der oben erwähnten 0,5 g Hauptfraktion noch der Vor- und der Nachlauf benützt) wurden in 5 cm³ Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 3,15 g Chromtrioxyd in 11 cm³ Eisessig und 1 cm³ Wasser allmählich in der Kälte versetzt. Nachdem alles zugefügt war, erhitze man gelinde am Wasserbade, wobei die Chromsäure rasch verbraucht war. Die Aufarbeitung lieferte neben amorphen Produkten nur Spuren von Krystallen. Ein daraufhin mit reinem synthetischen Hemellitol¹⁾ analog durchgeführter Versuch ergab das gleiche Resultat. Es folgt also daraus, dass die für die Oxydation des 1,2,4-Trimethyl-benzols angegebene Vorschrift in unserem Falle unbrauchbar ist.

Oxydation mit Kaliumpermanganat. Dazu wurde eine von W. Schultze²⁾ für die Oxydation des 1,2,4-Trimethyl-benzols angegebene Vorschrift verwendet. Nachdem wir uns zunächst an Hand von synthetischem Hemellitol überzeugt hatten, dass diese Vorschrift zur Oxydation desselben zur Tricarbonsäure gut verwendbar ist, gingen wir zur Oxydation des aus der Säure C₁₂H₁₈O₆ hergestellten Kohlenwasserstoffs über. 0,3 g desselben wurden mit einer Lösung von 2,7 g Kaliumpermanganat und 0,4 g Kaliumhydroxyd in 50 cm³ Wasser 3 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit Schwefelsäure angesäuert und durch Zusatz von Natriumbisulfit entfärbt. Die klare Lösung wurde mit Äther erschöpfend extrahiert. Der feste Ätherrückstand wurde zunächst aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert, das erhaltene Präparat gut getrocknet und dann nochmals aus einem Benzol-Acetongemisch umgelöst. Man erhielt so 0,12 g reiner Hemimellithsäure vom Smp. 194°, die mit einem bei derselben Temperatur schmelzenden Vergleichspräparat keine Schmelzpunktsdepression gibt. Die Säure wurde mit Diazomethan verestert. Der Trimethylester schmolz nach dem Umkrystallisieren aus einem Benzol-Petroläthergemisch bei 101° und gab mit synthetischem Hemimellithsäure-trimethylester, der bei der gleichen Temperatur schmilzt, keine Depression des Schmelzpunktes.

4,108 mg Subst. gaben 8,60 mg CO₂ und 1,82 mg H₂O

8,027 mg Subst. verbrauchten bei 6-stündigem Kochen mit 2,5 cm³

0,2-n. alkohol. Natronlauge 0,467 cm³ derselben.

C₁₂H₁₂O₆ Ber. C 57,1 H 4,8 % Äquiv. Gew. 84,1

Gef. „ 57,10 „ 4,96% „ „ 85,8

*Elektrolyse des Dimethylesters XII der Säure C₁₁H₁₆O₆
vom Smp. 119—120°.*

Die Ausführung derselben verdanken wir Herrn Dr. M. Stoll. 0,2 g Natrium wurde in 35 cm³ absolutem Methylalkohol gelöst und nach dem Erkalten in einem Gusse zu 7 g der Dimethylestersäure gegeben. Die Salzkonzentration im Elektrolyten betrug so 7,3% und der Überschuss an freier Ester säure 4,62 g.

Das Elektrolysiergefäss bestand aus einem 70 cm³ fassenden weiten Reagenzglas, in dessen Boden zwei 4 cm lange Platindrähte

¹⁾ Das Präparat verdanken wir der Liebenswürdigkeit von Herrn Prof. Dr. v. Auwers.

²⁾ W. Schultze, A. 359, 143 (1908).

von 0,5 mm Durchmesser eingeschmolzen waren. Die Entfernung zwischen den beiden Platindrähten betrug 2 mm. Am oberen Ende des Reagensglases war ein seitlicher Tubus angebracht, worin ein Rückflusskühler befestigt war. Verschluss wurde das Gefäß mit einem Korkstopfen mit Thermometer.

Die Elektrolyse dauerte bei einer Stromstärke von 0,8 A und einer Spannung von 40 Volt 1 Stunde. Die Temperatur der Lösung war 62°. Zur Aufarbeitung wurde der Methylalkohol abdestilliert und der Rest in saure und neutrale Bestandteile getrennt. Erstere wogen 2,1 g und letztere 3,3 g. Die neutralen Anteile wurden durch Destillation in zwei Fraktionen zerlegt, eine von 120—155° (11 mm) siedende (1,6 g) und eine vom Sdp. 200—220° (0,3 mm), die ebenfalls 1,6 g betrug. Es werden also etwa 45% der Di-estersäure im Sinne der *Kolbe*'schen Reaktion zu einem dimolekularen Produkt kondensiert.

Ortho-camphersäure-monoester (XIX) lieferte unter denselben Bedingungen nur Spuren von höhersiedenden Produkten.

Der bei 120—155° (11 mm) siedende Anteil wurde durch nochmalige Destillation in folgende drei Fraktionen zerlegt (12 mm):

a) 120—122° b) 122—130° und c) 130—140°

Von jeder dieser Fraktionen wurde eine quantitative Verseifung ausgeführt.

a) 0,1221 g Subst. wurden mit 25 cm³ 0,1006-n. alkohol. Lauge 72 Stunden gekocht. Es wurde dann mit 0,1015-n. Salzsäure zurücktitriert, wobei zu beachten ist, dass man gegen Ende der Titration die Lösung etwa ½ Stunde stehen lassen muss, da die zunächst neutralisierte Lösung beim Stehen wieder alkalisch wird. Es wurden so 12,8 cm³ Salzsäure zum Zurücktitrieren benötigt. Danach berechnet sich ein Verbrauch von 2,2 Mol Alkali für ein Mol.-Gew. 226.

b) 0,3214 g Subst. wurden mit 50 cm³ der erwähnten Lauge 72 Stunden gekocht. Es wurde weiter wie unter a gearbeitet, wobei zum Zurücktitrieren 22,5 cm³ Salzsäure nötig waren. Danach berechnet sich ein Verbrauch von 1,84 Mol Alkali für ein Mol.-Gew. 226.

c) 0,2925 g Subst. wurden mit 50 cm³ der Lauge 96 Stunden gekocht. Zum Zurücktitrieren wurden 25,5 cm³ Salzsäure benötigt, woraus sich ein Verbrauch von 1,85 Mol Alkali für ein Mol.-Gew. von 226 berechnet.

Von der hochsiedenden Fraktion (Sdp. 200—220°, 0,3 mm) wurden 0,3472 g mit 50 cm³ der obigen Lauge 96 Stunden gekocht. Fürs Zurücktitrieren waren 43,05 cm³ Salzsäure nötig, woraus sich ein Verbrauch von 2/3 Mol Lauge bei einem Mol.-Gew. von 450 (dimolekulares Produkt) berechnet.

Die Fraktionen a—c wurden dann vollständig verseift. Nach dem Entfernen des Alkohols isolierte man die Säure durch Extraktion der mit Salzsäure angesäuerten Lösung mit Äther. Der erhaltene Extrakt krystallisiert nur langsam. Die zunächst ausgeschiedenen Krystalle wurden durch Waschen mit Äther von den beigemengten öligen Anteilen befreit. Diese öligen Produkte geben bei monatelangem Stehen wieder eine beträchtliche Menge Krystalle, die noch nicht näher untersucht sind. Die erste Krystallisation wurde

aus einem Gemisch von Essigester und Benzol umkrystallisiert, wonach sie bei etwa 158—160° sintert und bei etwa 163—165° schmilzt. Weiteres zweimaliges Umlösen aus Essigester ändert den Schmelzpunkt nicht wesentlich. Führt man die Bestimmung in einem auf 150° vorgewärmten *Berl*-Block aus, so liegt der Schmelzpunkt bei etwa 163° (unter Gasentwicklung) (wohl Formel XIII).

5,131 mg Subst. gaben 11,370 mg CO₂ und 3,47 mg H₂O

5,081 mg Subst. gaben 11,240 mg CO₂ und 3,35 mg H₂O

C₁₀H₁₄O₄ Ber. C 60,57 H 7,12%

C₁₀H₁₆O₄ „ 59,98 „ 8,05%

Gef. „ 60,46; 60,35 „ 7,48; 7,38%

Ein Teil der Mikroanalysen wurde von Herrn Dr. M. Furter ausgeführt.

Zürich, Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie
der Eidg. Technischen Hochschule, und Utrecht, Organisch-
Chemisches Laboratorium der Universität.

Höhere Terpenverbindungen XLIX¹⁾. Zur Kenntnis des Clovens

von L. Ruzicka und D. T. Gibson.

(27. III. 31.)

Beim Behandeln des Sesquiterpens Caryophyllen, das aus einem Gemisch bicyclischer Kohlenwasserstoffe besteht, mit sauren Agentien kann man nach verschiedenen Methoden zu einem tricyclischen Sesquiterpen bzw. einem Gemische solcher gelangen, das man als Cloven bezeichnet. Behandelt man das Caryophyllen mit hydratisierenden Mitteln, wie Eisessig in Gegenwart von Schwefelsäure²⁾ oder einem Gemisch von Äther und Schwefelsäure³⁾, so bildet sich das Cloven neben den beiden tricyclischen Alkoholen, dem α - und β -Iso-caryophyllen-alkohol. Das Cloven entsteht auch beim Behandeln von α -Iso-caryophyllen-alkohol mit Phosphorpentoxyd²⁾ und ferner aus Caryophyllen-dichlorhydrat und Chinolin. *Henderson*, *Mc Crone* und *Robertson*⁴⁾ zeigten vor kurzem, dass sich Cloven aus α -Iso-caryophyllen-alkohol auch beim Behandeln mit schwächeren Wasserabspaltungsmitteln, wie z. B. wasserfreier Oxalsäure, bildet; ebenso wurde von diesen Autoren Cloven erhalten aus dem flüssigen Caryophyllen-monochlorhydrat, das neben dem festen Dichlorhydrat entsteht. Da alle diese als Cloven bezeichneten Kohlenwasserstoffe,

¹⁾ XLVIII. Mitt. Helv. 14, 545 (1931).

²⁾ Wallach und Walker, A. 271, 288 (1892).

³⁾ Asahina und Tsukamoto, J. Pharm. Soc. Japan 1922, No. 484, S. 1—4.

⁴⁾ Soc. 1929, 1368.

aus einem Gemisch von Essigester und Benzol umkrystallisiert, wonach sie bei etwa 158—160° sintert und bei etwa 163—165° schmilzt. Weiteres zweimaliges Umlösen aus Essigester ändert den Schmelzpunkt nicht wesentlich. Führt man die Bestimmung in einem auf 150° vorgewärmten *Berl*-Block aus, so liegt der Schmelzpunkt bei etwa 163° (unter Gasentwicklung) (wohl Formel XIII).

5,131 mg Subst. gaben 11,370 mg CO₂ und 3,47 mg H₂O

5,081 mg Subst. gaben 11,240 mg CO₂ und 3,35 mg H₂O

C₁₀H₁₄O₄ Ber. C 60,57 H 7,12%

C₁₀H₁₆O₄ „ 59,98 „ 8,05%

Gef. „ 60,46; 60,35 „ 7,48; 7,38%

Ein Teil der Mikroanalysen wurde von Herrn Dr. M. Furter ausgeführt.

Zürich, Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie
der Eidg. Technischen Hochschule, und Utrecht, Organisch-
Chemisches Laboratorium der Universität.

Höhere Terpenverbindungen XLIX¹⁾. Zur Kenntnis des Clovens

von L. Ruzicka und D. T. Gibson.

(27. III. 31.)

Beim Behandeln des Sesquiterpens Caryophyllen, das aus einem Gemisch bicyclischer Kohlenwasserstoffe besteht, mit sauren Agentien kann man nach verschiedenen Methoden zu einem tricyclischen Sesquiterpen bzw. einem Gemische solcher gelangen, das man als Cloven bezeichnet. Behandelt man das Caryophyllen mit hydratisierenden Mitteln, wie Eisessig in Gegenwart von Schwefelsäure²⁾ oder einem Gemisch von Äther und Schwefelsäure³⁾, so bildet sich das Cloven neben den beiden tricyclischen Alkoholen, dem α - und β -Iso-caryophyllen-alkohol. Das Cloven entsteht auch beim Behandeln von α -Iso-caryophyllen-alkohol mit Phosphorpentoxyd²⁾ und ferner aus Caryophyllen-dichlorhydrat und Chinolin. *Henderson*, *Mc Crone* und *Robertson*⁴⁾ zeigten vor kurzem, dass sich Cloven aus α -Iso-caryophyllen-alkohol auch beim Behandeln mit schwächeren Wasserabspaltungsmitteln, wie z. B. wasserfreier Oxalsäure, bildet; ebenso wurde von diesen Autoren Cloven erhalten aus dem flüssigen Caryophyllen-monochlorhydrat, das neben dem festen Dichlorhydrat entsteht. Da alle diese als Cloven bezeichneten Kohlenwasserstoffe,

¹⁾ XLVIII. Mitt. Helv. 14, 545 (1931).

²⁾ Wallach und Walker, A. 271, 288 (1892).

³⁾ Asahina und Tsukamoto, J. Pharm. Soc. Japan 1922, No. 484, S. 1—4.

⁴⁾ Soc. 1929, 1368.

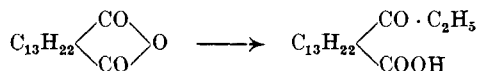
bzw. Gemische solcher, ähnliche physikalische Daten aufweisen, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass sie in der Hauptsache identisch sein könnten. Allerdings besitzt man darüber keine sicheren Anhaltspunkte, da man aus denselben bisher noch keine festen Derivate erhalten hat. Um die Klärung der Isomerieverhältnisse der Clovene einen Schritt vorwärts zu bringen, haben wir einige Versuche zum Abbau derselben unternommen. Nebenbei war dabei auch zu hoffen, dass man so zu indirekten Beiträgen für die schwierige Konstitutionsaufklärung der Caryophyllene kommen könnte.

Wir haben uns zunächst dem bei der Darstellung der Iso-caryophyllen-alkohole nach *Asahina* und *Tsukamoto* abfallenden Cloven-gemisch zugewandt und die zwei Hauptfraktionen desselben, vom Sdp. 117—119° und 122—124° bei 16 mm, der Oxydation mit Chromtrioxyd unterzogen. Die beste Ausbeute an den krystallisierten Produkten erhielt man bei Anwendung einer Chromtrioxydmenge, die 4 Atomen Sauerstoff entspricht. Aus den hochsiedenden Anteilen der so entstehenden, fast ausschliesslich neutralen Reaktionsprodukte scheidet sich ein fester, nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 50—51° schmelzender, Körper der Zusammensetzung $C_{15}H_{22}O_3$ ab. Erhitzt man die daneben flüssig bleibenden neutralen Anteile mit Lauge, so erhält man als saures Produkt eine bei 182° schmelzende Dicarbonsäure $C_{15}H_{24}O_4$. Die Reindarstellung dieser Säure gelingt besonders leicht, wenn man aus der alkalischen Lösung zunächst amorphe Säuren durch Einleiten von Kohlendioxyd ausfällt und dann erst mit Salzsäure ansäuert. Man kann so die von uns Clovensäure benannte Verbindung in einer Operation in über 50-proz. Gewichtsausbeute gewinnen, wobei noch unverändertes Cloven regeneriert werden kann. Die Isolierung der Säure gestaltet sich am einfachsten, wenn man die gesamten Oxydationsprodukte des Clovens mit Lauge behandelt und dann die alkalische Lösung der beschriebenen fraktionierten Fällung unterwirft.

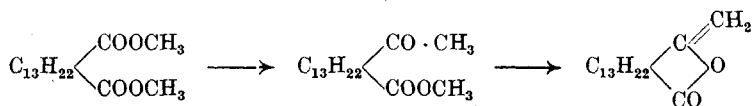
Die Clovensäure neigt stark zur Anhydridbildung, nicht nur bei der Destillation, sondern auch beim Behandeln mit Thionylchlorid oder Phosphortribromid. Man könnte sie danach als substituierte Glutarsäure auffassen, wonach der ungesättigte Ring des Clovens ein Fünfring sein müsste. Wir wollen aber die Entscheidung, ob im Clovensäure-anhydrid nicht vielleicht doch ein sehr beständiges substituiertes Adipinsäure-anhydrid vorliegt, einer genaueren Untersuchung überlassen.

Unsere ersten Versuche, einen Abbau der Clovensäure durchzuführen, verliefen ergebnislos. Das Anhydrid wird beim Erwärmen mit Brom im Sonnenlicht nicht bromiert. Beim Behandeln des Clovensäure-dimethylesters mit Methylmagnesiumjodid wurde ein in Alkali lösliches Reaktionsprodukt vom Smp. 137—138° der Zusammen-

setzung $C_{16}H_{24}O_2$ erhalten. Aus dem Clovensäure-anhydrid bildete sich mit Äthyl-magnesiumjodid ein Körper von gleichem Schmelzpunkt und der Zusammensetzung $C_{17}H_{28}O_3$. Diese beiden Produkte geben bei der Titration die verlangten Äquivalentgewichte und werden aus der alkalischen Lösung wieder unverändert zurückgewonnen. Die letztere der beiden Verbindungen dürfte die normalerweise zu erwartende Äthylketonsäure sein, entstanden nach folgendem Schema:



Die sauerstoffärmere liesse sich als das leicht aufspaltbare, und daher eine Säure vortäuschende, Lacton der Enolform¹⁾ des primär entstandenen Esters der Methylketonsäure deuten:



Bei der Oxydation der Verbindung $C_{16}H_{24}O_2$ mit Bromlauge entsteht Clovensäure, was übrigens als Stütze aufgefasst werden kann für das Vorliegen der Ketosäureform in der alkalischen Lösung. Auch bei der Oxydation mit Chromtrioxyd gibt sowohl der Körper $C_{16}H_{24}O_2$ wie $C_{17}H_{28}O_3$ Clovensäure, sie lassen sich also nicht in dieser Weise zum weiteren Abbau derselben gebrauchen. Es soll daher versucht werden, die Clovensäure in anderer Richtung abzubauen.

Als wichtigstes Resultat dieser Untersuchung sei der Nachweis einer zwischen zwei CH-Gruppen in einem Ring des Clovens liegenden Doppelbindung hervorgehoben, einer Konfiguration, die mit den bisher vorgeschlagenen Caryophyllenformeln²⁾ und den daraus abgeleiteten Formeln für Cloven³⁾ nicht in Übereinstimmung steht.

Experimenteller Teil.

Überführung von Caryophyllen in die Clovene und die Iso-caryophyllen-alkohole.

Gearbeitet wurde in der Hauptsache unter Benützung der Vorschrift von Asahina und Tsukamoto⁴⁾. Besonders infolge des Verarbeitens grösserer Portionen von Caryophyllen ergaben sich gewisse Modifikationen.

¹⁾ Die Lage der Doppelbindung in der angegebenen Formel könnte natürlich auch in die andere Richtung gehen. Wir möchten diese Formeln übrigens nur als vorläufigen einfachen Ausdruck für die Eigenschaften dieser Verbindung angesehen wissen.

²⁾ Vergl. dazu Helv. **14**, 417, 427 (1931).

³⁾ Soc. **1929**, 1370.

⁴⁾ Da uns die Originalliteratur nicht zugänglich war, benützten wir die Angaben von Deussen, J. pr. [2] **114**, 120 (1926), denen die Originalangaben zu Grunde liegen.

300 cm³ konz. Schwefelsäure wurden unter Eiskühlung in 570 cm³ Äther tropfenweise eingetragen. Zu diesem Gemisch wurde 1 kg Caryophyllen (Sdp. 123—124°, bei 16 mm, über Natrium destilliert) unter Rühren und Kühlung mit Eis so rasch zugegeben, dass die Innentemperatur nicht über 5—10° stieg. Die Dauer des Eintragens betrug so etwa 10 Stunden. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht stehen gelassen und dann in eine eiskalte Lösung von 1500 g Soda eingetragen. Die ätherische Lösung wurde abgetrennt und nach der Entfernung des Lösungsmittels mit Wasserdampf destilliert.

Das Destillat besteht aus einem Gemisch der Clovene und des β -Iso-caryophyllen-alkohols, der sich schon teilweise bei Zimmertemperatur fest abscheidet. Er wurde filtriert und durch Abpressen in einer hydraulischen Presse möglichst vollständig vom Öl befreit. Man erhält so in einer Menge von 15% den rohen bei 90—95° schmelzenden β -Alkohol. Die öligen Anteile wurden mit einer Spiralkolonnen nach Widmer einer sorgfältigen Fraktionierung unterzogen, wobei man je 85 g einer bei etwa 117—119° (16 mm) und einer bei 122—124° siedenden Fraktion erhielt, neben einem geringen Zwischenlauf. Der Rückstand im Kolben besteht aus β -Iso-caryophyllen-alkohol, der durch Destillation im Vakuum gereinigt werden konnte. Die Ausbeute an rohem β -Alkohol stieg so zusammen auf etwa 25%.

Der Rückstand der Destillation mit Wasserdampf wurde durch Erwärmen am Wasserbade konzentriert, mit Schwefelsäure angesäuert und dann einer nochmaligen Destillation mit Wasserdampf unterzogen. Dabei erhielt man als Destillat etwa 20 g des α -Iso-caryophyllen-alkohols.

Der β -Alkohol konnte durch Umkrystallisieren aus Essigester gereinigt werden und besass dann den in der Literatur angegebenen Smp. von 95—96°. Der α -Alkohol schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 116°.

Die beiden oben erwähnten Fraktionen des Clovens zeigten folgende Daten:

- 1) Sdp. 117—119° (16 mm) bzw. 251—253° (765 mm), $d_4^{18} = 0,9215$, $n_D^{18} = 1,4968$,
 M_D Ber. für $C_{15}H_{24}$ $\sqrt{1} = 64,40$, Gef. = 64,71, $\alpha_D = -29^{\circ}40'$
- 2) Sdp. 122—124° (16 mm) bzw. 260—262° (765 mm), $d_4^{18} = 0,9244$, $n_D^{18} = 1,4951$,
 M_D Gef. = 64,36, $\alpha_D = -39^{\circ}40'$.

Oxydation des Clovens mit Chromtrioxyd.

Cloven vom Sdp. 117—119° (16 mm) mit 2 Atomen Sauerstoff. Eine Chromtrioxydlösung, die durch Auflösen von 270 g Chromtrioxyd in möglichst wenig heissem Wasser und Mischen mit 2½ Liter Eisessig bereitet war, wurde im Laufe von 24 Stunden

in eine Lösung von 300 g Cloven in 3 Liter Eisessig zugetropft, wobei die Temperatur zwischen 10—15° gehalten wurde. Am folgenden Tag wurde das überschüssige Chromtrioxyd durch Zusatz von Methylalkohol zerstört, worauf man die Lösung durch Erwärmen im Vakuum vom Eisessig befreite. Den Rückstand digerierte man mit 120 cm³ 20-proz. Salzsäure und zog ihn mehrmals mit Äther aus. Beim Schütteln der ätherischen Lösung mit Sodalösung wurden nur Spuren von in Wasser unlöslichen sauren Anteilen gewonnen. Das neutrale Öl wurde im Vakuum destilliert:

- 1) Sdp. bis 125° (16 mm), 150 g unverändertes Cloven, 2) bis 142° (16 mm), 65 g,
- 3) oberhalb 150° (16 mm) – 165° (0,5 mm) 55 g

Aus der Fraktion 3 schieden sich beim Stehen im Eiskasten 10 g Krystalle ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 50—51° schmolzen und sich als Clovensäure-anhydrid erwiesen. Die flüssigen Anteile wurden mit Natronlauge am Wasserbade digeriert. Nach dem Ausziehen der ungelösten Anteile mit Äther wurde die alkalische Lösung mit Salzsäure angesäuert, wobei 25 g Clovensäure ausfielen.

Cloven vom Sdp. 122–124° (16 mm) mit 2 Atomen Sauerstoff. 285 g des Kohlenwasserstoffs wurden in analoger Weise mit 200 g Chromtrioxyd oxydiert. Man liess dabei das Reaktionsgemisch einige Tage bei Zimmertemperatur stehen, bis das Chromtrioxyd vollständig verbraucht war. Die Verarbeitung geschah in der gleichen Weise. Man erhielt so 8 g saurer Produkte, die bei 165—175° (0,3 mm) sotten. Die neutralen Anteile wurden fraktioniert:

- 1) Sdp. bis 125° (16 mm), 110 g, unverändertes Cloven, 2) 125—160° (16 mm), 35 g,
- 3) 140—165° (0,5 mm), 70 g.

Die Fraktion 3 wurde mit Natronlauge erwärmt, die Lösung nach dem Entfernen der neutralen Anteile mittels Petroläther mit Tierkohle entfärbt und dann durch Einleiten von Kohlendioxyd gefällt, wobei sich ölige Säuren abscheiden. Die davon abfiltrierte Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert, wobei man 60 g fast reiner Clovensäure erhielt.

Cloven vom Sdp. 117–125° (16 mm) mit 4 Atomen Sauerstoff. Eine Lösung von 350 g Chromtrioxyd in wenig heissem Wasser wurde mit 2 Liter Eisessig gemischt und zu einer Lösung von 250 g Cloven in 4 Liter Eisessig unter Rühren in dem Masse zulaufen lassen, dass sich die Temperatur zwischen 25—30° hielt. Nach 3 tägigem Stehen bei Zimmertemperatur war die Lösung rein grün. Nach dem Entfernen des Eisessigs wurde das ganze in Äther aufgenommene Reaktionsprodukt nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels mit Kalilauge erwärmt und die alkalische Lösung mit Kohlendioxyd und dann mit Salzsäure wie oben gefällt. Man erhielt so 130 g Clovensäure.

Clovensäure.

Zur Reinigung wurde das Produkt aus Alkohol umkrystallisiert, wobei ein Smp. von 182° erreicht werden konnte, der bei weiterem Umlösen nicht mehr anstieg.

3,845 mg Subst. gaben 9,485 mg CO ₂ und 3,07 mg H ₂ O			
0,1600 g Subst. verbr. 12,50 cm ³ 0,1-n. Kalilauge			
0,1586 g Subst. verbr. 12,30 cm ³ 0,1-n. Kalilauge			
C ₁₅ H ₂₄ O ₄	Ber. C 67,1	H 8,9%	Äquiv.-Gew. 134
	Gef. „ 67,28	„ 8,93%	„ „ 128, 129

2,5 g der Säure wurden mit einer Lösung von 5 g Thionylchlorid in Chloroform 24 Stunden stehen gelassen. Beim Aufarbeiten erhielt man das reine Anhydrid der Clovensäure, Smp. 50°.

5 g der Säure wurden mit 11 g Phosphortribromid am Wasserbade erwärmt, bis die Bromwasserstoffentwicklung aufhörte. Dann erhitzte man 24 Stunden mit 6,5 g Brom. Das Reaktionsgemisch wurde in Alkohol gegossen. Man erhielt so wieder Clovensäureanhydrid.

Aus etwas Clovensäure wurde das Baryumsalz hergestellt und im Vakuum durch Erhitzen auf 420—500° zersetzt. Aus den einzelnen Fraktionen des Destillats konnte mit Semicarbazid nur eine Spur eines krystallisierten stickstoffhaltigen Umsetzungsproduktes erhalten werden, das nach dem Umkrystallisieren aus Benzol-Alkohol bei 206—207° schmilzt und dessen Analysenwerte (C 61,3 und H 6,6%) weit abweichen von den für das Semicarbazon des aus der Clovensäure sich ableitenden Ketons C₁₅H₂₅ON₃ berechneten (C 68,4 und H 9,4%).

Clovensäure-anhydrid.

Das Anhydrid bildet sich quantitativ, wenn man die Säure einige Minuten etwas über den Schmelzpunkt erhitzt. Durch Umkrystallisieren aus Petroläther wird es in Form feiner Blättchen erhalten. Smp. 50—51°.

3,891 mg Subst. gaben 10,26 mg CO ₂ und 3,07 mg H ₂ O			
0,1531 g verbr. beim Erwärmen 13,1 cm ³ 0,1-n. Natronlauge			
C ₁₅ H ₂₂ O ₃	Ber. C 72,0	H 8,8%	Äquiv.-Gew. 125
	Gef. „ 71,92	„ 8,83%	„ „ 117

Das Anhydrid wird beim Erwärmen mit Brom im Sonnenlicht nicht verändert.

Clovensäure-dimethylester und -diäthylester.

Eine Lösung von 10 g Clovensäure in 50 cm³ absolutem Methylalkohol wurde mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt und einige Zeit stehen gelassen. Der Methylalkohol wurde dann durch Erwärmen im Vakuum entfernt. Beim Aufarbeiten erhielt man neben etwas unveränderter Säure 7,5 g des Dimethylesters vom Sdp. 136 bis 137° (0,3 mm) als dickflüssiges Öl.

$d_4^{20} = 1,088$, $n_D^{20} = 1,4901$, M_D Ber. für C₁₇H₂₈O₄ = 79,61, Gef. = 78,7, $\alpha_D = +26^{\circ}23'$

Die gleichen Daten zeigte der Methylester, der übers Silbersalz bereitet wurde. Sdp. 140° (0,5 mm).

$$d_4^{20} = 1,088, n_D^{20} = 1,4901, M_D \text{ Gef.} = 78,7, \alpha = +29^{\circ}30'$$

6,670 mg Subst. gaben 16,88 mg. CO_2 und 5,76 mg H_2O

$\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_4$	Ber. C 68,85	H 9,55%
	Gef. „ 69,02	„ 9,66%

0,6736 g Subst. wurden mit 20 cm^3 0,279-n. alkoholischer Kalilauge 18 Stunden gekocht, wobei 1,90 cm^3 0,1-n. Lauge verbraucht waren

0,6150 g Subst. wurden 36 Stunden mit 20 cm^3 0,279-n. alkoholischer Lauge gekocht, wobei 3,58 cm^3 0,1-n. Lauge verbraucht waren.

Daraus berechnet sich eine Verseifung von 4,07 bzw. 8,61% der Estergruppen.

Beim Kochen mit 0,2-n. wässriger Natronlauge tritt überhaupt keine Verseifung ein.

Der Diäthylester der Clovensäure, bereitet durch Veresterung mit alkoholischer Schwefelsäure sott bei $135\text{--}138^{\circ}$ (0,2 mm).

Einwirkung von Methyl-magnesiumjodid auf Clovensäure-dimethylester.

4,5 g des Dimethylesters wurden mit einer Grignard'schen Lösung aus 15 cm^3 Methyljodid und 4 g Magnesium 12 Stunden gekocht. Nach dem Zerlegen mit Eiswasser wurde durch Natronlauge in saure und neutrale Bestandteile getrennt. Der neutrale Anteil siedet als dickflüssiges Öl bei $150\text{--}155^{\circ}$ (0,2 mm) und verbrauchte bei 3stündigem Kochen mit 1,0-n. alkoholischer Lauge kein Alkali. Der saure Teil fällt beim Ansäuern fest aus und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei $137\text{--}138^{\circ}$.

15,785 mg Subst. verbrauchten beim Titrieren 3,151 cm^3 0,02-n. Natronlauge

4,073 mg Subst. gaben 11,52 mg CO_2 und 3,60 mg H_2O

4,532 mg Subst. gaben 12,81 mg CO_2 und 3,95 mg H_2O

3,893 mg Subst. gaben 11,04 mg CO_2 und 3,505 mg H_2O

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_2$	Ber. C 77,4	H 9,7%	Äquiv.-Gew. 248
	Gef. „ 77,14; 77,11; 77,34	„ 9,89; 9,73; 10,07%	„ „ 251

Die Substanz wurde nochmals umkrystallisiert, wonach der Schmelzpunkt unverändert war, ebenso auch die Analysenwerte.

3,756 mg Subst. gaben 10,66 mg CO_2 und 3,255 mg H_2O

Gef. C 77,40 H 9,70%

Merkwürdig ist, dass die Substanz beim Kochen mit alkoholischer Lauge weniger Alkali verbraucht als beim gewöhnlichen Titrieren, wo der Alkaliverbrauch genau 1 Mol beträgt. Man erhielt so bei zwei Versuchen, wo die Substanz mit etwa 0,2-n. alkoholischer Natronlauge gekocht wurde, Äquivalentgewichte von 530 und 700.

Die Substanz gibt mit Tetranitromethan in Chloroformlösung keine Gelbfärbung, Brom in der gleichen Lösung wird dagegen entfärbt. Beim Schütteln mit 10-proz. Natronlauge bildet sich das schwer lösliche Natriumsalz, das beim Verdünnen mit mehr Wasser in Lösung geht. Säuert man die alkalische Lösung mit Salzsäure

an, so fällt zunächst ein voluminöser Niederschlag, der sich nach einem Augenblick plötzlich zu einer kompakten Masse zusammenschliesst. Dieselbe wurde filtriert und gut mit Wasser gewaschen. Nach dem Schmelzpunkt liegt hier die unveränderte Substanz vor.

Bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig nach einer früher¹⁾ gegebenen Vorschrift wurde Clovensäure erhalten.

Zur Oxydation mit Bromlauge wurden 40 mg des Körpers $C_{16}H_{24}O_2$ in wenig verdünnter Natronlauge gelöst und mit 2,5 cm³ einer bei 0° hergestellten Lösung von 4 g Brom und 4 g Natriumhydroxyd in 50 cm³ 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Das erhaltene saure Oxydationsprodukt besteht aus schmierigen Krystallen, woraus durch Umkrystallisieren aus wässrigem Alkohol Clovensäure isoliert werden konnte und nach Schmelzpunkt und Mischprobe identifiziert wurde.

Einwirkung von Äthyl-magnesiumjodid auf Clovensäure-anhydrid.

(Mitarbeitet von R. Blair.)

In der im vorigen Abschnitt beschriebenen Weise wurde Clovensäure-anhydrid mit Äthyl-magnesiumjodid umgesetzt. Als saures Reaktionsprodukt erhielt man eine krystallisierte Verbindung, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol auch bei 137—138° schmilzt und mit dem oben aus dem Clovensäure-ester mit Methyl-magnesiumjodid erhaltenen, bei der gleichen Temperatur schmelzenden Körper eine Depression des Smp. auf etwa 120—125° erleidet.

4,078 mg Subst. gaben 10,86 mg CO₂ und 4,65 mg H₂O

0,882 mg Subst. gaben 2,36 mg CO₂ und 0,80 mg H₂O

9,123 g Subst. verbrauchten 1,539 cm³ 0,02-n. Natronlauge

$C_{17}H_{28}O_3$	Ber. C 72,80	H 10,07%	Äquiv.-Gew. 280
	Gef. „ 72,63; 73,0	„ 10,02; 10,08%	„ „ 296

Bei 5stündigem Kochen der Substanz mit 0,2-n. alkoholischer Lauge ergibt sich aus dem Alkaliverbrauch ein Äquivalentgewicht von 480. Bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig nach der oben erwähnten Vorschrift entstand wieder Clovensäure.

Utrecht, Organisch-Chemisches Laboratorium der Universität.
Glasgow, Chemisches Institut der Universität.

Zürich, Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie
der Eidg. Technischen Hochschule.

¹⁾ A. 471, 70 (1929).

Oxycellulosebildung und histologischer Aufbau der Baumwollfaser

von R. Haller, Riehen.

(25. III. 31.)

Seit den Untersuchungen von *Hess* und seinen Mitarbeitern müssen wir die Oxycellulose als chemischen Begriff fallen lassen¹⁾. Es ist aber unvermeidlich, dass die „Oxycellulose“, gewissermassen als Reaktionskomplex in der Literatur, vor allem in der textil-chemischen, weiterleben wird. Wir werden auch in Zukunft unter dem Namen Oxycellulose eine veränderte Cellulose verstehen, welche *Fehling'sche* Lösung reduziert, Indanthren gelb G in alkalischem Medium verküpt und von ammoniakalischer Silbersalzlösung braun gefärbt wird.

Veranlassung zur vorliegenden Arbeit gab die im *Heusser'schen* Lehrbuch der Cellulosechemie²⁾ wiedergegebene schematische Zeichnung einer Baumwollfaser nach erfolgter Hydrolyse und Weglösung der Produkte der Säurebehandlung. *Netthöfel*, der diese Untersuchungen durchgeführt hat, zeigt die Anätzung sowohl der Innen- als auch der Aussenwand der Baumwollfaser, nach der Entfernung der Produkte der Hydrolyse. Nun ist unzweifelhaft, dass die Säure die Wandung der Faser durch Diffusion passiert hat und in das Lumen gelangt ist, um dann auch von dort aus ihre hydrolysierende Wirkung auszuüben. Wie ich schon früher bei anderer Gelegenheit gezeigt habe³⁾, kann das Lumen, weil einseitig geschlossen, als Kapillare kaum wirken, die hydrolysierende Lösung muss also durch die Zellwand durchgetreten sein, und dann bleibt es eigentlich unverständlich, dass dieselbe auf ihrem Wege ins Lumen nicht auch inmitten der Zellwand selbst ihre abbauende Wirkung ausgeübt hat. Wäre das der Fall, so müsste der Zusammenhalt der Faser vollkommen gelöst werden und man würde schliesslich dahin gelangen, dass entweder die gesamte Faser in alkalilösliche Produkte übergeführt würde, oder dann zu den *Wiesner'schen* „Dermatosomen“ als Produkt seines Zerstäubungs- oder Karbonisierverfahrens⁴⁾.

Wir wissen aber, dass man in der Veredlungsindustrie bei Säureschäden niemals einen so weitgehenden Zerfall beobachtet, sondern man wird bei Baumwollfaser, welche infolge Säurewirkung morsch geworden ist, unter dem Mikroskop immer nur Bruchstücke

¹⁾ A. 455, 214 (1927).

²⁾ Berlin 1921, S. 117.

³⁾ Ch. Z. 36, 169 (1912).

⁴⁾ *Wiesner*, Elementarstruktur, Wien 1892.

beobachten, welche den Habitus der Faser selbst noch vollkommen erhalten haben.

Durch diese Verhältnisse angeregt, habe ich versucht, ob es nicht möglich ist, diejenigen Orte aufzufinden, an denen der Angriff auf die Cellulose bzw. Baumwollfaser vorzugsweise erfolgt. Da der Zerfall normalerweise niemals die gesamte Fasermasse erfasst, sondern an bestimmten Stellen der Faser erfolgt, so müssen unzweifelhaft dort diejenigen Substanzen vorzugsweise gebildet werden, die zur Lockerung des Zusammenhangs der Zellmembrane führen.

Ich habe zu meinen Untersuchungen Oxydationsmittel auf die Baumwollfaser einwirken lassen, weil die als „Oxycellulose“ bezeichnete Modifikation der Cellulose immer einen stärkeren Zusammenhalt als die Hydrocellulose zeigt, und die Abbauprodukte in diesem Falle leichter zu fassen sind, als bei den durch Säurewirkung entstehenden Substanzen.

Da die Abbauprodukte der Cellulose durch Einwirkung von Oxydationsmitteln kräftig reduzierende Wirkungen äussern, so war der Weg gewissermassen gewiesen, um dahin zu gelangen, diejenigen Orte aufzufinden, an welchen das Reagenz seine Wirkung entfaltet hat. Man hat nur Reagentien einwirken zu lassen, welche für sich allein oder in Kombination mit anderen besondere Empfindlichkeit gegen Reduktionswirkung zeigen. Dort, wo dann durch die Reduktionsprodukte die Reaktion ausgelöst wird, muss die Bildung von reduzierenden Substanzen angenommen werden.

Wir kennen nun eine ganze Anzahl derartiger Anzeiger reduzierender Körper, von denen derjenige, der in der Cellulosechemie wohl am bekanntesten geworden ist, die *Fehling'sche* Lösung darstellt, mit deren Hilfe *Schwalbe* nicht allein einen qualitativen Nachweis von Abbauprodukten der Cellulose erbracht, sondern auch eine quantitative Bestimmung der Reduktionsprodukte durch die Ermittlung der sogenannten „Kupferzahl“ ausgearbeitet hat.

Ausserdem wurde vom Entdecker der sogenannten „Oxycellulose“, *Witz*¹⁾, seinerzeit auf die ausserordentliche Affinität von Cellulose, nach oxydativer Einwirkung, zu basischen Farbstoffen hingewiesen. Die Methylenblaureaktion dient auch heute noch nicht allein zum qualitativen Nachweis der Oxycellulose, sondern wurde von *Ristenpart*²⁾ weiter zu einer auf der Farbtonkomponentenmessung beruhenden quantitativen Bestimmung von Oxycellulose benützt.

Die Reduktion von Indanthren gelb G in alkalischem Medium in Gegenwart von Oxycellulose-haltigem Material ist ein ebenfalls bekannter qualitativer Nachweis.

¹⁾ Bull. Soc. ind. Rouen **1882/83**.

²⁾ Monatsschr. f. Textilind. **38**, 84, 208, 263 (1923).

Die Gelbfärbung von Oxycellulose in konzentrierter Lauge in der Wärme und der dabei auftretende eigenartige „Beuchgeruch“ wird in der Praxis als Nachweis für oxydative Schädigung der Faser noch vielfach verwendet.

Weniger bekannt ist die Wirkung eines Gemisches gleicher Mengen von normalen Lösungen von Ferrichlorid und Kaliumferricyanid, in welcher braunen Lösung sich Oxycellulose-haltiges Material erst grün, dann beim Auswaschen blau färbt.

Die Bildung von Osazonen mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung wird zum Nachweis von Oxycellulose ebenfalls herangezogen.

Ebenso dient die Bräunung von Oxycellulose-haltigem Material in ammoniakalischer Silberlösung zum Nachweis des gekennzeichneten Angriffes.

Die Jodreaktionen sind im allgemeinen wenig zuverlässig, da die Unterschiede gegenüber unveränderter Cellulose nur gering sind.

Bei der Prüfung aller dieser Nachweisreaktionen ergab sich, dass zur Erzielung der vorliegenden Zwecke vor allem die in alkalischem Medium verlaufenden Reaktionen ausgeschaltet werden mussten. Das Alkali löst offenbar die reduzierenden Abbauprodukte erst aus der Faser heraus und die Reaktion des Kupfersalzes bzw. des Indanthren gelb erfolgt ausserhalb der Faser und nicht am Ort der Lagerung des Reduktors.

Die Methylenblaufärbung konnte aus dem Grunde nicht herangezogen werden, weil auch unveränderte Faser eine mehr oder weniger tiefe Färbung ergibt und eine Differenzierung kaum genügend sicher erscheint.

Anders verhielt es sich mit den anderen Reaktionen, die im neutralen, schwach alkalischen oder schwach saurem Medium verlaufen; hier war die Lokalisierung auf den Ort der Lagerung der Reduktion eher zu erwarten.

Alle diese Reaktionen lassen eine scharfe Trennung von Hydrocellulose nicht zu; Differenzierungen lassen sich wohl vornehmen, aber einwandfreie Aufschlüsse auf das Vorhandensein der einen oder andern Substanz sind kaum zu erhalten.

Ich habe mich nun einer Reaktion bedient, welche ich seinerzeit zum Nachweis der Mittellamelle bei Bastfasern empfohlen hatte¹⁾. Oxycellulose-haltiges Material wird in eine verdünnte 1-proz. Zinn(II)chloridlösung eingelegt und darin 3—4 Stunden belassen. Man wäscht dann in Wasser gut aus und legt die Faser hierauf in eine verdünnte Lösung Tetrachloraurisäure. Die Faser färbt sich rasch dunkelbraun und zeigt unter dem Mikroskop die Bruchstücke schön rotviolett, in der Farbe des kolloiden Goldes, dem *Cassius'schen* Goldpurpur, gefärbt. Färbt man normale Faser,

¹⁾ Text. Forsch. 2, 22 (1920).

Hydrocellulose und Oxycellulose zusammen auf oben angegebene Weise, so wird man scharfe Differenzierung aller drei Proben erhalten. Die normale Faser färbt sich nicht, Hydrocellulose ebensowenig, Oxycellulose tief dunkelrotbraun. Besonders in Wasser schwimmend ist der Unterschied an den einzelnen Proben äusserst scharf zu beobachten.

Recht wertvoll wird die Reaktion dann, wenn das Material nach dem oxydativen Eingriff einer alkalischen Behandlung unterworfen wurde, wie das in der Praxis wohl in den allermeisten Fällen vorzukommen pflegt. Solches Material, das alkalifrei ausgewaschen sein muss, gibt nun die Reaktion mit bemerkenswerter Schärfe immer noch, ein Beweis, dass vermutlich bestimmte Anteile veränderter Cellulose vom Alkali nicht gelöst worden sind.

Da diese Reaktion naturgemäss nicht auf einer Reduktionswirkung der Oxycellulose beruht, sondern auf einer offenbar kräftig ausgeprägten Adsorptionsfähigkeit bestimmter oxydativer Abbauprodukte dem Zinn(II)chlorid gegenüber, so unterscheidet sie sich prinzipiell von allen oben angeführten Nachweisen. In der Tat geben alle diese vorgekennzeichneten Reaktionen, nach Extraktion mit Alkalien, kaum mehr positive Resultate, während im Falle der Zinn(II)salz-Gold-Reaktion, trotz der Entfernung der reduzierend wirkenden Körper, doch noch positive Reaktion erfolgt, wohl ein Beweis dafür, dass auch andere nicht reduzierende, in Alkalien unlösliche Reaktionsprodukte bei der Einwirkung von Oxydantien aus Cellulose gebildet werden.

Als Material für die nachstehenden Untersuchungen diene eine gute Texasbaumwolle, welche nur mit schwacher Sodalösung in der Wärme vorbehandelt war. Das lose Material wurde dann auf verschiedenen Wegen in sogenannte Oxycellulose übergeführt und zwar gelangten folgende Oxydantien zur Anwendung:

Bromwasser in Gegenwart von Calciumcarbonat in der Wärme. Die Faser hatte nach dieser Behandlung ihre ursprüngliche Struktur vollkommen beibehalten, zeigte aber alle Reaktionen der Oxycellulose in ausgeprägter Form.

Die Faser wurde mit Natriumhypochloritlösung 10° Bé. imprägniert, gut abgepresst, an der Luft 24 Stunden liegen gelassen und dann gut ausgewaschen und getrocknet. Auch hier war die ursprüngliche Faserform vollkommen erhalten; die Faser war aber brüchig geworden und zeigte feine Staubablagerungen, welche sich unter dem Mikroskop als Faserbruchstücke erwiesen.

Kaliumpermanganat als 0,1-proz. Lösung ergab nach einiger Zeit eine braun-gefärbte Faser, welche, mit Natriumbisulfit entfärbt und ausgewaschen, eine zwar scheinbar wenig veränderte Faser darstellte, welche aber getrocknet recht brüchig geworden war.

Wasserstoffsuperoxyd 30-proz. ergab nach einiger Zeit unter dauernder Gasentwicklung eine nach dem Auswaschen und Trocknen weitgehend in der Festigkeit reduzierte Faser¹⁾.

¹⁾ Vergl. Text. Forschg. 2, 79 (1920).

Chlorwasser, das rasch verbraucht wurde, und daher öfters erneuert werden musste, ergab gleichfalls, wie Hypochlorit, empfindlich geschwächte Faser.

Chromtrioxyd ergab nach kurzer Zeit eine schon in der Flüssigkeit zum Teil zerfallene Faser. Die Baumwolle färbte sich in dieser Lösung hellolive infolge von Ablagerung von Chromoxyden.

Des Interesses wegen und um als Vergleichsmaterial zu dienen, wurde verseifte Acetatseide, als vollkommen strukturlose Faser, ebenfalls mit Bromwasser in sogenannte „Oxycellulose“ übergeführt. Der Zusammenhalt dieser veränderten Faser war merkwürdigerweise weitaus besser als der der Baumwolle nach der gleichen Behandlung.

Nachdem nun aus der Veredlungspraxis bekannt genug ist, dass die Schwächung der Faser nach Einwirkung von Oxydantien in sehr vielen Fällen erst nach ein- oder mehrmaliger Behandlung mit Alkalien in Erscheinung tritt, habe ich die nach obigen Angaben mit Oxydantien behandelten Fasern zunächst in 2-n. Lauge unter dem Mikroskop untersucht, um allenfalls so die Art des Zerfalles der Faser beobachten zu können.

Die mit Bromwasser behandelte Faser zeigt in der Lauge unter kräftiger Quellung sehr rasch die Bildung von sehr zahlreichen und dicht aufeinanderfolgenden Querrissen (Fig. 1, Tafel I), welche auf ungewöhnliche Substanzverluste schliessen lassen.

Mit Natriumhypochlorit behandelte Faser zeigt in gleicher Weise behandelt, zwar starke Quellung, aber selten Querrisse. Die Faser erscheint wenig beeinflusst, macht aber keineswegs etwa den Eindruck der mercerisierten Faser (Fig. 2, Tafel I).

Kaliumpermanganat wirkt wieder anders auf die Faser ein; nach Einwirkung der Lauge bilden sich rasch Querrisse und bei längerer Einwirkung bricht die Faser an diesen Stellen auseinander. Viele Fasern sehen eigenartig angeätzt aus.

Wasserstoffsuperoxyd 30-proz. korrodiert bekanntlich Baumwolle verhältnismässig rasch. Merkwürdigerweise zeigen sich in Lauge nur sehr sporadisch Querrisse.

Chlorwasser lässt die Faser nach Laugebehandlung nahezu vollkommen intakt; Querrisse konnten trotz längerer und wiederholter Einwirkung von frischem Chlorwasser nicht festgestellt werden.

Chromsäure ergibt in Lauge, trotzdem die Festigkeit der Faser nurmehr sehr schwach geworden ist, kaum Querrisse. Die Quellung ist allerdings sehr kräftig und besonders das Lumen nimmt eine eigenartige Form an, indem weite und enge Stellen miteinander abwechseln.

So erscheint das Verhalten der verschiedenen, durch Oxydationsmittel modifizierten Baumwollen in Natronlauge keineswegs einheitlicher Natur. In einzelnen Fällen zeigt das Mikroskop deutliche Substanzverluste beim Behandeln in Natronlauge, in andern Fällen treten dieselben, wenigstens ohne weiteres nicht erkennbar, nicht in Erscheinung. Offenbar erfolgt der Angriff bei den verschiedenen Oxydantien in verschiedener Weise und die im Verhältnis zur Gesamtmasse der Faser entstehenden Abbauproduktanteile sind in jedem Falle der Menge nach verschieden.

Um nun den Reduktionsort an den Fasern festzustellen, d. h. diejenigen Stellen sichtbar zu machen, wo vorzugsweise die Abbauprodukte der Cellulose lagerten, wurden die oben näher gekennzeichneten

neten Reaktionen an den behandelten Fasern ausgeführt und dann vor allem die Lagerung der Reaktionsprodukte auf und in der Faser unter dem Mikroskop festgestellt. Hier leisteten dann bestimmte quellende Reagentien, wie Natronlauge, sowie vorzugsweise Kupferoxyd-ammoniak gute Dienste; besonders wo es sich darum handelte, Einblick in die Lagerung der durch die Reaktionen gebildeten Pigmente im Innern der Faser zu erhalten, war das letztere Reagenz von grossem Wert.

Wie schon oben bemerkt, habe ich die Methylenblaufärbung der mit Oxydationsmitteln behandelten Faser nicht ausgiebig zur Untersuchung herangezogen, da ja bekannt ist, dass Baumwolle selbst sich stets mehr oder weniger in dem Farbstoff färbt¹⁾. Immerhin habe ich orientierungshalber einen Querschnitt durch Oxy-cellulosefasern, welche vorher in Methylenblau gefärbt waren, gemacht und gefunden, dass die intensive Blaufärbung der Oberfläche auch auf der Querschnittfläche festzustellen ist. Es ist also anzunehmen, dass die Modifikation der Cellulose sich durch die gesamte Fasermasse erstreckt. Untersucht man jedoch die intensiv und homogen blaugefärbte Faser in Kupferoxyd-ammoniak, so quillt die Faser wohl sehr stark unter Ablösung erheblicher Farbstoffmengen, aber eine Durchfärbung der Membran selbst ist kaum irgendwo zu beobachten; dagegen konnte merkwürdigerweise, analog wie bei der Osazonbildung, wie wir später sehen werden, eine stellenweise intensive Farbstoffablagerung im Lumen beobachtet werden. Wie der Farbstoff, der doch unzweifelhaft die Zellmembran passieren muss, dies getan hat ohne die Zellwand homogen durchzufärben, ist zunächst nicht erklärlich. Es ist möglich, dass sich auf irgend eine Weise Abbauprodukte der Cellulose im Lumen konzentriert haben, denn im allgemeinen sind die protoplasmatischen Residuen, die von Methylenblau auch gefärbt werden, nicht in solchen Massen vorhanden.

Ich habe dann mit der mit Hilfe von Bromwasser behandelten Baumwolle die Zinn(II)salz-Gold-Färbung ausgeführt, wie oben eingehend gekennzeichnet, und die dunkelrotbraune Faser unter dem Mikroskop untersucht. Die Fasern stellen sich im allgemeinen nicht homogen gefärbt dar, sondern man beobachtet neben zum Teil völlig unorientierter Ablagerung des Pigmentes eine bei den allermeisten Fasern ausgesprochene linienförmige Orientierung der Pigmentteile nach der Längsrichtung der Faser. Diese scharf ausgeprägten Linienzüge liegen vielfach dicht aneinander gelagert, oft weit auseinander, getrennt jeweils durch völlig ungefärbte Schichten. Nirgends ist jedoch an diesen Linien ein spiraliger Verlauf festzustellen. Bei der Quellung mit Natronlauge treten dann allerdings diese Streifen,

¹⁾ Spinner u. Weber 1925 Nr. 41, 10 (*Kind*).

infolge von Drehungen der Faser, als deutliche Spiralstreifung in Erscheinung (Fig. 3, Tafel I). Die in Natronlauge gequollene Faser zeigt, dass die gekennzeichneten Pigmentablagerungen nur an der Oberfläche gebildet wurden, dass es aber unzweifelhaft mehrere Schichten waren, geht aus dem mikroskopischen Bild deutlich hervor, denn es sind stets mehrere, getrennte Spiralen, welche nebeneinander laufen, sehr oft auch Spirallinien, die sich in ihrer Richtung kreuzen; Querstreifungen der Faser, hervorgerufen durch Goldablagerung in diesem Sinne, konnten nicht beobachtet werden.

Vollkommen verschieden von aus Baumwolle hergestellter Oxycellulose verhält sich in derselben Weise behandelte verseifte Acetatseide. Hier findet man nach Behandlung in Zinn(II)chlorid, dann Tetrachloroaurisäure, eine absolut homogen purpurrot gefärbte Faser, die den Eindruck erweckt, als wäre sie in einem substantiven Farbstoff gefärbt. Eine ausgesprochene Längsstreifung ist nicht zu beobachten. Auch auf Laugenzutritt ist das Bild von dem analogen bei der Baumwolle vollkommen abweichend. Durch die Quellung wird die deutlich nur oberflächlich gelagerte Goldschicht gesprengt und zeigt dann sehr dicht gelagerte Einrisse (Fig. 4, Tafel I). Durch die weitere Quellung lösen sich schliesslich gewisse Partien dieser Schicht ab. Eine spirale Anordnung der Goldteilchen ist nirgends zu beobachten. Man erkennt daran deutlich, dass diese spirale Anordnung der Pigmentteilchen nach Laugequellung bei der Baumwolle auf eine bestimmte Struktur der Faser zurückzuführen ist, welche der Acetatseide, daher auch der verseiften Acetatseide, fehlt.

Wie oben schon hervorgehoben, gibt Oxycellulose die positive Goldreaktion auch dann noch, wenn sie mit Lauge behandelt wurde, durch welche Behandlung z. B. die Kupfer(I)oxydabscheidung mit *Fehling'scher* Lösung nahezu vollständig ausbleibt. Untersucht man die Färbung mit Gold nach Behandlung mit Lauge, so findet man ein vollkommen anderes Bild als bei gewöhnlicher Oxycellulose. Vor allem unterscheidet sie sich durch ihre vollkommene Homogenität; es fehlen nun aber vollständig die linienförmigen Ablagerungen des Pigmentes und es scheint, als ob gewisse Zinnsalz-bindende Substanzen durch die Laugenbehandlung in der Faser gleichmässig verteilt worden wären.

In Kupfer(II)oxyd-ammoniak zeigt die in Goldpurpur gefärbte Oxycellulose ein der in Natronlauge gequollenen Faser recht ähnliches Bild. Das Pigment löst sich in langen Streifen und Fäden von der Oberfläche der quellenden und sich lösenden Faser ab und umschliesst die Zellreste vielfach in Form eines Spiralbandes (Fig. 5, Tafel II). Verseifte Acetatseide zeigt keine Spur von spiralförmigen Loslösungen der Goldschicht, sondern dieselbe löst sich in Form



Fig. 1.
Mit Bromwasser hergestellte Oxycellulose in 2-n. NaOH.

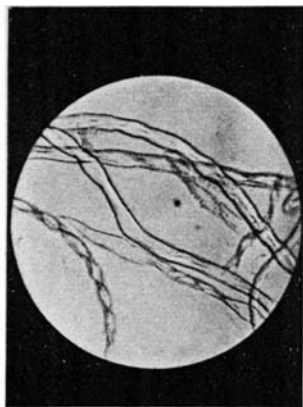


Fig. 2.
In Hypochlorit behandelte Baumwolle in 2-n. NaOH.



Fig. 3.
Mit Bromwasser behandelte Baumwolle, gefärbt mit $\text{SnCl}_2 + \text{H}[\text{AuCl}_4]$, in 2-n. NaOH.



Fig. 4.
Verseifte Acetatseide in Oxycellulose übergeführt, gefärbt in $\text{SnCl}_2 + \text{H}[\text{AuCl}_4]$, in 2-n. NaOH.

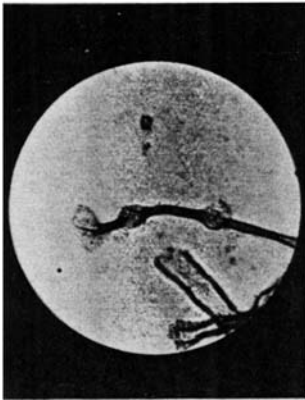


Fig. 5.

In $\text{FeCl}_3 + \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ gefärbte, in Oxycellulose übergeführte Baumwollfaser in $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$.



Fig. 6.

In Oxycellulose übergeführte verseifte Acetatseide, gefärbt in $\text{SnCl}_2 + \text{H}[\text{AuCl}_4]$ in $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$.

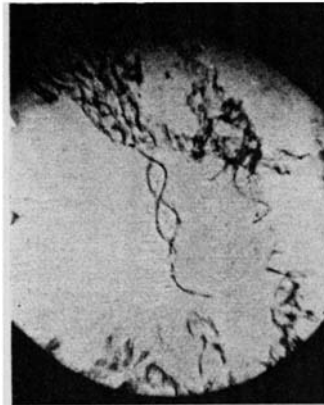


Fig. 7.

Mit CrO_3 in Oxycellulose übergeführte Baumwollfaser in $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$.



Fig. 7a.

Mit CrO_3 in Oxycellulose übergeführte Baumwollfaser in $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$.

von feinen geradelinigen Fäden ab (Fig. 6, Tafel II). Trotzdem die Oxycellulose vor dem Färben in Kupfer(II)oxyd-ammoniak keine Spur von zurückgebliebener Cuticularsubstanz zeigte, zeigt das Loslösen der Pigmentschichten vollkommen das Verhalten einer Cuticularschicht. Es bestätigt diese, später bei anderer Gelegenheit wieder zu erwähnende Beobachtung eine von mir früher experimentell belegte Anschauung, dass Einlagerungen von Substanzen verschiedenster Art in die äussersten Zellschichten der Baumwollfaser dieselbe gegen Angriffe von Cellulose-lösenden Agentien, wie in diesem Falle Kupfer(II)oxyd-ammoniak, widerstandsfähig machen¹⁾.

Bei der Behandlung der in Goldpurpur gefärbten Faser in Kupferoxyd-ammoniak wurde immer ein eigenartiger Verlauf des Lösungsvorganges festgestellt. Die Fasern quollen erst normal, dann zeigte sich immer deutlicher bei einer grossen Zahl derselben eine eigenartige fibrilläre Struktur, so dass die Faser in einem bestimmten Stadium das Aussehen eines Rutenbesens bekam. Aufschluss über diese eigenartige Erscheinung gab die Beobachtung der häufig zu beobachtenden Querstellungen der Faser. Man beobachtete auf diesen Querschnitten infolge der Quellung in Kupferoxyd-ammoniak deutlich hervortretende konzentrierte Schichtungen. An vielen derartigen Querschnitten konnte auch beobachtet werden, dass der Goldpurpur nicht, wie es aus der Längsansicht den Anschein hatte, in einer einzigen Schicht vorhanden war, sondern dass oft mehrere Schichten anwesend waren, von denen jede von der andern durch eine ungefärbte Schicht getrennt war. Einzelne dieser Querschnitte waren vollkommen homogen purpurn gefärbt, andere waren, bis auf die stets vorhandenen Aussenschichten, farblos; eine regelmässige Durchfärbung konnte nicht festgestellt werden.

Aus der scheinbar fibrillären Struktur sowie den konzentrischen Schichten, die auf dem Querschnitt festgestellt werden konnten, ergibt sich unzweifelhaft die Bestätigung der von Hess und seinen Mitarbeitern vertretenen Anschauung vom schichtenweisen Aufbau der pflanzlichen Zellmembranen²⁾.

Der von mir beobachtete Zerfall der Zellmembran, scheinbar in Fibrillen, erklärt sich nach den gemachten Beobachtungen eindeutig in der Weise, dass durch die oxydative Einwirkung auf die Substanzen der Zellmembran vor allem die Bindesubstanz in Mitleidenschaft gezogen worden ist; dieselbe wurde dann in Kupferoxyd-ammoniak gelöst, wobei die schwerer löslichen Lamellen durch den Quellungsvorgang zerrissen wurden und sich hierauf einfach auseinanderlegten. Die scheinbaren Fibrillen sind also nichts anderes als die Risstellen der Lamellen als histologische Elemente der Baumwollfaser.

¹⁾ Text. Forschg. 3, 20—26 (1921).

²⁾ A. 466, 40 ff. (1928).

Eine Bestätigung der Auffassung findet man in der im folgenden zu schildernden Beobachtung.

Zur Überführung von Baumwolle in Oxycellulose wurde unter anderem auch eine Lösung von Chromtrioxyd verwendet. In dem Ausmasse wie die Oxydation der Cellulose einsetzt, färbt sich die Faser blass olivegrün, infolge Deponierung von Chromoxyden an den Stellen der oxydativen Einwirkung. Chromtrioxyd erscheint also ebenfalls als geeignet, den Reduktionsort zu kennzeichnen. In der Tat erkennt man nach Behandlung in Kupferoxyd-ammoniak ebenfalls die äusserliche Ablagerung des Chromoxydes. Eigenartig ist, wie das Kupferoxyd-ammoniak im vorliegenden Falle wirkt; während die bisher untersuchten Fasern normalerweise ihrer ganzen Ausdehnung nach gleichmässig quellen und dann langsam in Lösung gehen, zeigt sich, dass hier der Angriff zunächst sehr langsam erfolgt und keineswegs etwa die ganze Faser erfasst, sondern eigenartigerweise an der Stirnseite derselben zuerst einsetzt, während die übrigen Partien noch vollkommen unbeeinflusst bleiben. Auch hier zeigt sich wiederum, dass die Einlagerung von Chromoxyd in die äusseren Zellwandpartien dieselben weitgehend gegen den Angriff von Lösungsmitteln schützt (Fig. 7 und 7a, Tafel II).

In diesem Falle ist aber besonders bemerkenswert, wie der Angriff erfolgt. Das Faserende stülpt sich zunächst trompetenförmig aus, wobei zu beobachten ist, dass verschiedene getrennte Lamellen bei dieser Ausstülpung deutlich sichtbar werden. Dann beginnt unter stetiger Drehung der Faser um ihre eigene Achse ein eigentlicher Aufwicklungsvorgang der einzelnen Lamellen, die dann allerdings im Lösungsmittel rasch quellen und ineinander verfließen, daher nur kurze Zeit gesondert beobachtbar sind. Am besten ist diese Aufwicklung am jeweiligen Ausgangspunkt zu beobachten, wo man das Aufdrehen der einzelnen Lamellen im Innern der Faser gut beobachten kann. Am besten lässt sich dieser Aufwicklungsvorgang mit dem Aufrollen verschiedener Lagen von zusammengedrehtem feinem Zigarettenpapier vergleichen, deren Enden frei geblieben sind. Wir finden also in diesem Vorgang die Bestätigung für die oben gekennzeichnete Anschauung vom Aufbau der Baumwollfaser.

Gelegentlich der Untersuchung der mit Chromtrioxyd in Oxycellulose übergeführten Faser ist mir ein Umstand aufgefallen. Die Baumwollfaser zerfällt nämlich in dem Reagens in eine ganze Anzahl von Bruchstücken; nach dreimal 24stündiger Einwirkung von 0,1-proz. Chromtrioxydlösung wird man kaum mehr eine intakte Faser beobachten. Die Bruchstücke sind nicht allzu klein, zeigen aber an den Bruchstellen keineswegs etwa glatte Risse, sondern durchwegs recht unregelmässige Begrenzungen, so dass der Bruch nicht in einer Querschnittsfläche erfolgt ist.

Hess¹⁾ nimmt nämlich an, dass der Bruch bei der Einwirkung von Mineralsäuren auf die Faser dort erfolge, wo die Einschnürungsstellen bei der Quellung in Kupferoxyd-ammoniak sich bilden, weil dort die Querelemente der Primärlamelle am ehesten von der Säure angegriffen werden. Nun greift aber nach Hess die Substanz dieser Querlemente durch den ganzen Querschnitt bis zum Lumen durch, und man sollte erwarten, dass dadurch glatte Bruchstellen resultieren sollten. Nach den Feststellungen an den mit Chromtrioxyd behandelten Fasern ist dies aber nicht der Fall. Ausserdem liegen die Bruchstellen viel zu weit auseinander, als dass sie mit den Einschnürungsstellen der normalen Fasern nach Behandlung mit Kupferoxyd-ammoniak korrespondieren würden, es wäre denn, was wohl nicht gut anzunehmen ist, dass nicht alle diese Querlamellen in gleicher Weise reagieren. Derartig unregelmässig begrenzte Bruchstellen hatte ich übrigens auch bei in anderer Weise erzeugtem Material beobachten können, unter anderem bei Baumwolle, die mit Kaliumpermanganat behandelt war.

Die Behandlung von Baumwollfaser mit Kaliumpermanganatlösung färbt die Faser unter Oxycellulosebildung braun. Auch das Permanganat sollte ein vorzüglicher Reduktionsortanzeiger sein, denn überall, wo es angreift, wird es selbst reduziert und lässt Manganoxye zurück. Die mit Permanganat behandelte Faser zeigt unter dem Mikroskop eine vollkommen homogene Braunfärbung, ohne jede gröberen Ablagerungen auf der Faser. Die Quellung der Faser in Natronlauge zeigt deutlich, dass auch die inneren Partien der Zellwand gelb gefärbt sind, dass also eine Oxydation auch innerhalb der Faser selbst stattgefunden hat. Die äusseren Partien der Faser sind jedoch entschieden intensiver gefärbt als die innern. Die gequollenen Fasern zeigen zum Teil eine sehr dichte und scharf ausgeprägte Querstreifung, weil dort, wohl infolge intensiverer Oxydation, auch die Ablagerungen grösserer Massen von Manganoxiden erfolgen. Die Faser krümmt sich zum Teil intensiv unter der Wirkung der Lauge und bricht vielfach an den durch Querstreifung kenntlichen Stellen. Substanzverluste und dadurch eingrissene Zellwände sind im vorliegenden Falle nirgends zu beobachten.

Kupferoxyd-ammoniak quillt sehr stark und löst die Faser-substanz dann ziemlich rasch, wobei man auch hier wieder vor der Lösung das Freiwerden der Lamellen beobachten kann. Hier erkennt man deutlich, dass die grösste Menge des Abbauproduktes sich an der Oberfläche der Faser gebildet haben muss, dass aber die Faser-membran selbst kräftig gelb gefärbt ist und dass auch dort der oxydative Eingriff eingesetzt hat. Auffallend massige Manganoxyd-ablagerungen findet man im Lumen der gequollenen Faser.

¹⁾ A. 466, 38 (1928).

Sehr ähnliche Verhältnisse treffen wir bei Oxycellulose an, die in der Mischung von gleichen Teilen n. Ferrichlorid und n. Kaliumferri-cyanid eingelegt worden war. Die Faser färbt sich in der Mischung langsam blau und zeigt unter dem Mikroskop eine sehr homogene Hellindigo-Färbung; das Berlinerblau ist auch hier, was besonders bei Behandlung in Kupferoxyd-ammoniak hervortritt, auf der Oberfläche der Faser gebildet worden, die eigentliche Zellmembran zeigt aber auch eine blassblaue Färbung. Ganz ausgezeichnet konnte hier bei der Quellung in Kupferoxyd-ammoniak die feine Spiralstreifung als Ausdruck der Schichtenbildung beobachtet werden (Fig. 5).

Ebenso sind die Verhältnisse bei der Färbung der Oxycellulose in ammoniakalischer Silberlösung. Die Faser ist durchaus homogen gefärbt, zeigt aber eine sehr ausgesprochene Querstreifung, bewirkt durch in der Querrichtung kräftiger erfolgte Silberabscheidung. Die Querstreifung ist wie die bei der Kaliumpermanganatfärbung beobachtete sehr dicht und bildet vielfach den Ausgangsort für Querrisse, die aber keine glatten, sondern eigenartig unregelmässige Rissflächen zeigten.

Eine weitere, zur Kennzeichnung der Reduktionsorte zu benützende Reaktion ist die bekannte Bildung von Osazon mit Phenylhydrazin in Gegenwart von Natriumacetat und Essigsäure. Man erhält hier in allen Fällen eine mehr oder weniger intensive Reaktion, deren Intensität jedoch wechselt mit der Art, nach welcher die Oxycellulose hergestellt wurde. Die intensivste Gelbfärbung wurde mit Oxycellulose erhalten, die mittelst Bromwasser hergestellt war. Wir haben schon oben festgestellt, dass es auch dieses Material war, das in Lauge die stärksten Substanzverluste zeigte. Alle anderen Darstellungsarten von Oxycellulose geben mit den Reagentien deutliche Gelbfärbung, aber keine so intensiv wie die erwähnte.

Das mikroskopische Bild zeigt eine homogen gelbgefärbte Faser. Nach Quellung in Kupferoxyd-ammoniak war auffallend, dass insbesondere in vielen Fällen das Lumen ungewöhnlich bedeutende Mengen von Osazonablagerung zeigte.

Alle diese Versuche wurden zum Vergleich auch an verseifter Acetatseide, welche in Oxycellulose übergeführt wurde, wiederholt. Man erhält im Prinzip dieselben Färbungen, alle sind sie homogen, aber alle zeigen die Pigmentablagerungen ausschliesslich auf der Oberfläche, so dass die Oxydation hier scheinbar nur die oberflächlichen Schichten der Faser erfasst hat und nicht ins Innere gedrungen ist. Dasselbe Resultat zeigt auch ein Versuch, der mit Cellophan unternommen wurde; die Färbung, z. B. die in Goldpurpur, ist rein oberflächlich geblieben. Trotz dieser oberflächlichen Ablagerung der Pigmente auf der in Oxycellulose übergeführten, verseiften Acetatseide wurde die überraschende Beobachtung gemacht, dass eine

solche Faser in verdünntem Alkali restlos löslich ist. Dasselbe Verhalten zeigt auch in Oxycellulose übergeführte Viskoseseide. Offenbar ist hier die Wirkung des Oxydationsmittels trotz allem viel durchgreifender als bei den mit Oxydationsmitteln behandelten Baumwollfasern, was angesichts der oben festgestellten oberflächlichen Oxycellulosebildung eigentlich befremdend ist.

Kurz möchte ich noch die Reaktion von Oxycellulose mit Zinkchlorid-Jod streifen, obwohl von ihr für den vorliegenden Zweck wenig Förderndes zu erwarten war. Bemerkenswert ist immerhin, dass die nach den verschiedenen Verfahren hergestellten Produkte beim Behandeln mit dem Reagenz, das bekanntlich unbehandelte Cellulose violett färbt, nahezu ungefärbt bleiben. Oxycellulose, die in Natronlauge behandelt, dann vollkommen alkalifrei ausgewaschen wurde, färbt sich im Zinkchlorid-Jod indigoblau. Die in der Faser enthaltenen Abbauprodukte verhindern also die Cellulosereaktion. Wir finden hier bis zu einem gewissen Grade ein Analogon mit dem Verhalten der Cuticula, die ja mit Zinkchlorid-Jod eine gelbbraune Färbung gibt, während nach einer Behandlung der isolierten Cuticula mit Natronlauge und Einwirkenlassen von Zinkchlorid-Jod die ursprüngliche Cellulosereaktion wieder erscheint¹⁾.

Im Gegensatz zu der Baumwollfaser nimmt in Oxycellulose übergeführte, verseifte Acetatseide in Zinkchlorid-Jod sofort eine indigoblaue Farbe an, während eigenartigerweise Viskoseseide, in Oxycellulose übergeführt, sich wieder ähnlicher der aus Baumwolle hergestellten Oxycellulose verhält und sich in dem Reagenz kaum (blassviolett) anfärbt.

Wenn man die Resultate der im Vorausgegangenen niedergelegten Untersuchungen überblickt, so ergibt sich, dass nach Feststellung der Reduktionsorte nach den verschiedenen Methoden die Bildung von oxydativen Abbauprodukten nach allen den angewandten Verfahren vorzugsweise auf der Aussenschicht der Faser stattfindet, und dass die Tiefe dieser veränderten Fasermembranschicht kaum stärker sein dürfte, als die einer normalen Cuticularschicht. Ausserdem stellte man fest, dass in vielen Fällen auch in der zur Längsachse senkrecht stehenden Richtung ein Angriff des Oxydationsmittels erfolgen muss, da die Einwirkung von Oxydantien in einzelnen Fällen die Faser in Teilstücke zerfallen lässt. In anderen Fällen allerdings bleibt die Faser durch die Oxydation scheinbar intakt und zerfällt erst bei Einwirkung von Alkalien, welche offenbar durch Lösung bestimmter Abbauprodukte und damit Lockerung des Fasergefüges, insbesondere in der Querrichtung, den Zerfall der Faser bedingt.

¹⁾ Z. Farben-Ind. 6, 127 (1907).

Wir stellen aber in jedem Fall bestimmte Unterschiede im Verhalten der Hydrocellulose und der Oxycellulose fest. Die Behandlung der Baumwollfaser mit Säuren unter Bedingungen, bei welchen Hydrocellulosebildung stattfindet, ergibt unter allen Umständen ein Material, das weitgehend in Bruchstücke zerfällt. Eine Baumwollfaser kann jedoch weitgehend durch Oxydation abgebaut sein, ohne zunächst weder makroskopische noch mikroskopische Struktur- oder Habitusänderungen zu zeigen. Der Zerfall unter Säureeinwirkung muss also intensiver, unter Substanzverlusten senkrecht zur Längsrichtung der Faser erfolgen, da anders eine so radikale Desintegration nicht denkbar wäre. Ich denke hier an die möglicherweise erfolgende Bildung der sogenannten „Dermatosomen“ von *Wiesner*¹⁾. Bei der Bildung von Oxycellulose sind bekanntlich die Bedingungen, unter denen die *Wiesner*'schen „Dermatosomen“ entstehen, nicht gegeben.

Unzweifelhaft erscheint nach den vorliegenden Untersuchungen, dass einerseits der Angriff der Oxydantien nicht die gesamte Faser- masse in gleicher Weise erfasst, sondern ganz bestimmte Bezirke der Faser zu bevorzugen scheint, sowie sich andererseits die Art und Stärke des Angriffes jeweilen nach der angewendeten Versuchsanordnung richtet. Je nach der Art des angewendeten Oxydationsmittels wird man verschiedene Effekte feststellen können, und es ist nicht ausgeschlossen, insbesondere dort wo man einen Faserzerfall beobachtet, wie dies namentlich bei der Wirkung des Chromtrioxyds der Fall ist, dass Oxydation und Säurewirkung sich vereinigen. Unzweifelhaft bestehen hier noch einige Unklarheiten, und es sind in dieser Richtung die Untersuchungen noch keineswegs abgeschlossen.

Im Laufe der vorstehenden Untersuchungen sind nun noch bestimmte Strukturverhältnisse in Erscheinung getreten, welche mir bis zu einem gewissen Grade als Bestätigung der von *Hess* und seinen Mitarbeitern gemachten Beobachtungen an pflanzlichen Bastfasern zu dienen scheinen. Man erinnert sich, dass die Genannten durch Behandlung von Querschnitten durch Pflanzenfasern mit Kupferoxyd-ammoniak einen aus konzentrischen Schichten gebildeten Aufbau der Zellmembran feststellten. Bei der Quellung (es waren dies Beobachtungen, welche an Bambusfasern gemacht waren) konnten sie ein teleskopartiges Hervortreten der einzelnen Schichten feststellen, woraus *Hess* auf gesonderte Membranen schloss, von denen die einzelnen Schichten umhüllt sein müssten.

Aber auch in der Querrichtung nahm der genannte Forscher vollkommen bis zum Lumen durchgehende Querwände an, die mit den Einschnürungsstellen, welche die Fasern nach Behandlung mit Kupferoxyd-ammoniak zeigen, korrespondieren sollen.

¹⁾ Elementarstrukturen, Wien 1892, 161.

Das von *Hess* beobachtete teleskopartige Hervortreten der konzentrischen Schichten konnte ich an meinem Material, der Baumwollfaser, an keinem der zahlreichen Querschnitte, welche ich in Kupferoxyd-ammoniak zu beobachten Gelegenheit hatte, feststellen. Das lag möglicherweise daran, dass durch die Einwirkung der Oxydantien gerade die diese Schichten einschliessenden Membranen, wie ich später zu zeigen Gelegenheit haben werde, weitgehend verändert waren und diese unzweifelhaft auf Quellungsvorgängen beruhende Erscheinung verhinderten. Die konzentrische Schichtung konnte ich in einer grossen Zahl von Fällen einwandfrei beobachten.

Aber, wie ich oben näher ausführte, treten auch in der Längsansicht der Faser unter bestimmten Bedingungen diese einzelnen Schichten ausserordentlich deutlich in Erscheinung. An normalen Baumwollfasern konnten dieselben in dieser Weise niemals beobachtet werden. Durch die Einwirkung von Kupferoxyd-ammoniak auf unser Untersuchungsmaterial liess sich nahezu an jeder Faser ein Zerfall in Elemente nachweisen, die auf den ersten Blick den Eindruck von Fibrillen machten. Es waren dies in der Längsrichtung der Faser verlaufende Linien von stärkerem Brechungsvermögen wie ihre Umgebung, die besonders am Ende der Faser deutlich erkennbar waren, da sie dort infolge vollkommener Lockerung des Zusammenhaltes rutenartig auseinander traten. Da der Lösungsvorgang der Faser stets unter mehr oder weniger kräftiger Bewegung vor sich ging, so waren diese Stadien im Lichtbild nicht zu erfassen.

Auf Grund der Kenntnis vom Aufbau der Baumwollfaser, die wir durch die Untersuchung der Querschnitte erhalten haben, können diese scheinbaren Fibrillen nichts anderes sein als die durch den Quellungsvorgang in Kupferoxyd-ammoniak aufgesprengten konzentrischen Schichten, und die dadurch an denselben entstandenen Risslinien. Auf diese Auffassung weisen besonders die an den mit Chromtrioxyd behandelten Baumwollfasern in Kupferoxyd-ammoniak beobachteten Aufwicklungsvorgänge hin, welche ich oben eingehend geschildert habe. Dieses Aufdrehen kann naturgemäss nur dann erfolgen, wenn die Bindesubstanz der einzelnen Schichten durch die oxydative Einwirkung in einen Zustand übergeführt wurde, der sie in Kupferoxyd-ammoniak löslicher macht als die Substanz der Lamellen selbst. In normalem Zustand werden sowohl Bindesubstanz als Lamellensubstanz in Kupferoxyd-ammoniak in gleicher Weise quellbar, dann löslich sein, so dass eine Differenzierung, wie sie bei der Oxycellulose beobachtet wurde, nicht in Erscheinung treten kann. Wir müssen daher unbedingt eine bestimmte selektive Wirkung des Oxydationsmittels annehmen, dahingehend, dass vorzugsweise die Bindesubstanz von demselben verändert wird. Anhaltspunkte für eine solche Annahme sind vielfach vorhanden. Wir wissen unter anderem, dass man mit Lauge die Abbauprodukte extrahieren und dann in den

zurückbleibenden Faserbruchstücken die reine Cellulose nachweisen kann¹⁾. Ferner haben wir in der vorliegenden Arbeit gewisse Pigmentablagerungen auf und in der Faser beobachtet, welche auf nichts anderem als auf selektiver Wirkung des Oxydationsmittels beruhen können; insbesondere waren für diese Anschauung beweisend die auf vielen Querschnitten nach Goldpurpurfärbung beobachtbaren konzentrischen Ringbildungen, hervorgerufen durch Goldablagerung in einer Anzahl der vom Oxydationsmittel veränderten Schichten.

Dass der Zusammenhalt der mit Oxydationsmitteln behandelten Baumwollfaser kräftiger ist als der einer Faser nach Säureeinwirkung, scheint darauf zu beruhen, dass von den Abbauprodukten an den Angriffsstellen stets noch bestimmte Mengen zurückbleiben, deren Nachweis nun durch Anwendung der Zinn(II)salz-Gold(III)chlorid-Färbung an mit Natronlauge extrahiertem Material gelungen ist.

Der Aufbau der Baumwollfaser aus konzentrisch angeordneten Schichten, verbunden durch Zwischenhäute im Sinne von *Hess*, hat durch die vorstehenden Untersuchungen eine Bestätigung erfahren. Die Wirkung der verschiedenen Oxydationsmittel konzentriert sich, ausser auf die äusseren Schichten der Faser, besonders auf die Zwischenschichten, die, wie schon *Hess* annimmt²⁾, wahrscheinlich aus Material von anderer chemischer Natur aufgebaut sind als die eigentlichen Innenschichten. Der an vielen Fasern nach Einwirkung von Oxydantien beobachtete Querzerfall der Faser kann meines Erachtens nicht im Sinne der *Hess*'schen Querlamellen erfolgen, da einerseits die Bruchstellen keinerlei glatte Bruchflächen zeigen, anderseits im allgemeinen so weit voneinander entfernt sind, dass sie unmöglich mit Einschnürungsstellen korrespondieren, wie sie die normale Baumwollfaser nach Behandlung mit Kupferoxyd-ammoniak zeigt.

Der Ordnung halber soll hier noch Erwähnung finden, dass die konzentrischen Ringe auf Querschnitten durch Baumwollfasern auch von anderer Seite mehrfach beobachtet worden sind, insbesondere aber von *W. L. Balls*³⁾ genau studiert wurden. Er hat dann aber den fibrillären Aufbau der Faser, wie er in der von vielen Seiten beobachteten Spiralstruktur, die man unter bestimmten Bedingungen am Baumwollhaar feststellen kann, scheinbar zum Ausdruck gelangt, auf Wandverdickungen zurückgeführt.

Dass diese Lamellen aber das oben geschilderte Verhalten zeigen müssen, können wir uns aus der Entwicklung des Baumwollhaares zwanglos erklären. Die Baumwollfaser ist im Entwicklungsstadium eine selbständige Zelle mit Protoplast und Zellkern und befähigt

¹⁾ A. 455, 241 (1927).

²⁾ A. 466, 42 (1928).

³⁾ The Existence of daily-growth-rings in the Cellwand of the cotton fibre. Proc. Roy. Soc. (London) A. 90, 542—554 (1919).

zu den bekannten biologischen Prozessen der Pflanzenzelle. In der verhältnismässig sehr langgestreckten Pflanzenzelle mit ausserordentlich kräftig ausgebildeter Zellmembran beginnt, nach dem Absterben des Protoplasten und dem Einstellen der biologischen Funktionen der Zelle, ein Austrocknungsprozess, der naturgemäss zu Schrumpfungsvorgängen Veranlassung gibt, welche dann zu den bekannten korkzieherartigen Windungen der rohen Faser führen. Von diesem Zusammendrehen werden naturgemäss auch die histologischen Aufbauelemente erfasst, also auch die oben erwähnten Innenschichten. Dass dann beim Entgegenwirken gegen diese natürliche Schrumpfung und die dadurch hervorgerufenen latenten Spannungen, durch Quellungsmittel, diese Spannungen gelöst werden und sich oft in sehr kräftigen Bewegungen der Gesamtfaser äussern, erscheint erklärlich. Die ausserordentlich kräftigen Bewegungen der Faser, wie sie insbesondere bei dem oben geschilderten Aufwicklungsvorgang der mit Chromtrioxyd behandelten Baumwollfaser in Kupferoxydammoniak deutlich beobachtet werden, finden so ihre natürliche Erklärung.

Wenn wir zum Schluss der vorliegenden Untersuchungen den uns zur Wahrscheinlichkeit gemachten histologischen Aufbau der Baumwollfaser aus den mit Zwischenhäuten verbundenen Innenschichten betrachten, so wird für uns die hohe Reissfestigkeit eines solchen Gebildes sofort verständlich¹⁾. Wir verstehen ausserdem sehr wohl, dass eine solche Reissfestigkeit sowohl in trockenem als auch in nassem Zustande bei unsern Kunstfasern, bei denen die Erzielung eines entsprechenden Aufbaus auf künstlichem Wege wohl zunächst ausser dem Bereich der Möglichkeit liegt, kaum zu erreichen sein wird. Die Natur hat hier wieder ein Meisterstück geliefert. Die Zweckmässigkeit eines solchen verhältnismässig komplizierten Aufbaues ist jedoch nicht ohne weiteres einzusehen, da das Baumwollhaar, so weit unsere Kenntnis reicht, doch lediglich als Flugapparat zur Verbreitung der Samen zu dienen hat und zu diesem Zweck eine solche solide, widerstandsfähige Konstruktion eigentlich als unnötiger Aufwand an Material anzusehen ist. Über die Zweckmässigkeit der Arbeiten der Natur zu diskutieren, ist hier wohl nicht der Ort; die Natur hat uns hier wieder einmal eines ihrer vielen Rätsel aufgegeben, deren Lösung der Zukunft vorbehalten ist.

Riehen bei Basel, 18. Februar 1931.

¹⁾ Kuhn, Baumwolle, 1892, S. 151.

**Recherches sur l'action chimique des décharges électriques IV.
Sur le maximum de concentration, aux températures élevées, des
composés endothermiques. Application à l'ozone et à l'oxyde d'azote**

par **E. Briner** et **B. Susz**

(calculs en collaboration avec *E. Rod*).

(28. III. 31.)

Les précédents mémoires¹⁾ ont mis en évidence le caractère très complexe de l'action chimique des décharges électriques. Un problème important qui se pose dans ce domaine est de déterminer, pour chacune des synthèses faites au moyen des décharges électriques, la part qui revient aux actions thermiques. Les synthèses des corps endothermiques tels que l'ozone et l'oxyde d'azote méritent de retenir spécialement l'attention, à cause de leur intérêt à la fois scientifique et technique. Jusqu'à quel point un tel problème peut-il être traité théoriquement? Le but du présent mémoire est de montrer que, grâce aux connaissances actuelles, il est possible de préciser, par le calcul, les concentrations les plus élevées en ozone et en oxyde d'azote que l'on peut atteindre par voie purement thermique.

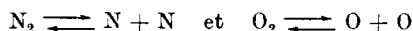
CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES.

Selon la définition usuelle, un corps est dit endothermique lorsqu'il est formé avec absorption d'énergie à partir des molécules d'éléments, par ex.:



Appliquant à la formation de ces corps les lois de la mécanique chimique relatives aux réactions réversibles, on avait cru pouvoir conclure à l'accroissement constant de leurs concentrations par élévation de la température.

Or, comme il a été établi dans diverses publications précédentes²⁾, aux températures suffisamment hautes, il faut considérer aussi la dissociation des molécules d'éléments en leurs atomes, par ex.:



De ce fait, la concentration des corps dits endothermiques devra diminuer avec la température croissante. Ainsi la superposition des processus endothermiques et des processus exothermiques impliquera

¹⁾ *Helv.* **12**, 881 (1929); **13**, 629, 678 (1930).

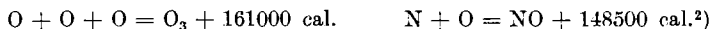
²⁾ *E. Briner*, *C. r.* **155**, 1149 (1912) et **157**, 281 (1913); *Arch. Gen.* **33**, 82 et **36**, 288 (1913); *J. chim. phys.* **12**, 109 (1914) et **13**, 465 (1915).

l'existence d'un maximum de la concentration des corps endothermiques.

Dans les mémoires précités, une méthode avait été esquissée pour le calcul de ce maximum. Mais alors, les valeurs de la chaleur de dissociation des molécules d'éléments, valeurs nécessaires pour le calcul, n'étaient pas connues d'une manière assez exacte. Depuis, par l'emploi de méthodes nouvelles, notamment de méthodes spectroscopiques, ces données ont été établies avec une précision suffisante pour que nous puissions reprendre notre étude. On se rendra compte de la marche générale des calculs par l'étude ci-après relative à la synthèse, par voie thermique, de l'ozone et de l'oxyde d'azote. Pour les chaleurs de formation des molécules d'oxygène et d'azote à partir des éléments, nous avons utilisé les valeurs suivantes¹⁾:



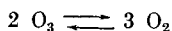
Par application de la règle de *Hess*, on trouve les chaleurs de formation de l'ozone et de l'oxyde d'azote à partir des atomes:



Comme on le voit, ces réactions sont fortement exothermiques. *Ainsi les corps dits endothermiques ne sont endothermiques que parce que l'on a considéré leur formation à partir des molécules.*

Maximum de concentration de l'ozone.

Ecrivons la réaction réversible entre les molécules d'oxygène et d'ozone



Dans le sens de gauche à droite, la réaction est exothermique, sa tonalité thermique à la température ordinaire est $Q = 68000 \text{ cal.}$ La constante d'équilibre de cette réaction est donnée en fonction des concentrations par:

$$K = \frac{c_{\text{O}_3}^2}{c_{\text{O}_2}^3}$$

ou, en fonction des pressions, qui sont proportionnelles aux concentrations, par:

$$K_1 = \frac{P_{\text{O}_3}^2}{P_{\text{O}_2}^3}$$

¹⁾ Ce sont des valeurs moyennes relevées dans divers mémoires traitant ce sujet: on a trouvé notamment pour la chaleur de formation de la molécule N_2 , 209000 cal. (Méthode spectroscopique, *Birge*; *Z. angew. Ch.* **43**, 115 (1930); *Faraday* **25**, 707 (1930); pour la chaleur de formation de O_2 , 131000 cal. \pm 6000 cal. (par une méthode directe, *Kopland*, *Phys. Rev.* **36**, 1221 (1930)); 138000 cal. (méthode spectroscopique, *Birge*, *Z. angew. Ch.*, *ibid.*); 128000 cal. (méthode spectroscopique, *V. Henri*, *C. r.* **190**, 129 (1930)).

²⁾ Valeur voisine de 152000 cal., correspondant au chiffre 6,6 volts déduit par *Birge* (*loc. cit.*) du spectre de bandes de NO.

La variation de la constante d'équilibre est donnée par la relation de *van t'Hoff*:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$$

ce qui implique un accroissement continu de la concentration de l'ozone par élévation de température, puisque Q est positif.

Pour le calcul, on a recours à l'équation approchée proposée par *Nernst* pour l'étude des équilibres en phases gazeuses. Cette équation a été tirée par *Nernst* de son théorème et a permis de remplacer la constante d'intégration de l'équation de *van t'Hoff* par les constantes chimiques dites conventionnelles. Dans le cas de la formation de l'ozone à partir des molécules O_2 , elle prend la forme:

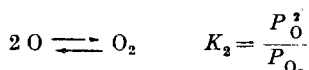
$$\log K_1 = -\frac{68000}{4,57 T} - 1,75 \log T - 2,6$$

Dans cette relation, $-2,6$ représente la somme algébrique des constantes chimiques de l'ozone et de l'oxygène, soit:

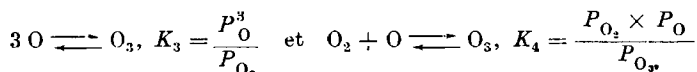
$$2 C_{O_3} - 3 C_{O_2}$$

où C_{O_3} est la constante chimique de l'ozone et C_{O_2} la constante chimique de l'oxygène. Pour la constante chimique de l'oxygène, nous avons pris 2,8, valeur indiquée par *Nernst*¹⁾. Pour la constante chimique de l'ozone, *Pollitzer*²⁾ adopte la valeur 3; *Riesenfeld* et *Beja*³⁾ déduisent la valeur 2,9 des tensions de vapeur de l'ozone liquide. Nous avons utilisé dans nos calculs cette dernière valeur.

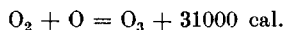
Faisant intervenir alors les dissociations des molécules d'ozone et d'oxygène, on a l'équilibre:



qui conduit à envisager la formation de l'ozone par les deux processus:



La formation de O_3 par ce processus est aussi exothermique, la règle de *Hess* donne:



Mais les quatre relations donnant les constantes K ne sont pas indépendantes, car ces constantes sont reliées par les deux expressions:

$$K_1 = \frac{K_2^3}{K_3^2} \quad \text{et} \quad K_4 = \frac{K_3}{K_2}$$

¹⁾ Theoretische Chemie, 15ème édition, p. 811.

²⁾ Berechnung chemischer Affinitäten nach den *Nernst'schen* Wärmetheoremen, Stuttgart 1912, p. 100.

³⁾ Z. anorg. Ch. **132**, 200 (1923).

Il faut donc faire choix de deux de ces 4 constantes; nous avons retenu K_2 et K_3 , c'est-à-dire les relations:

$$K_2 = \frac{P_0^2}{P_{O_2}} \qquad K_3 = \frac{P_0^3}{P_{O_3}}$$

Les valeurs K_2 et K_3 sont données en fonction de T par les deux équations approchées de *Nernst* de la forme indiquée plus haut:

$$\begin{aligned} 1) \quad \log K_2 &= -\frac{130000}{4,57 T} + 1,75 \log T \\ 2) \quad \log K_3 &= -\frac{161000}{4,57 T} + 3,50 \log T + 1,3 \end{aligned}$$

Dans ces deux relations doivent intervenir les constantes chimiques conventionnelles de l'ozone, de l'oxygène moléculaire O_2 et de l'oxygène atomique O . Or cette dernière n'est pas connue, pas plus que celle de l'azote atomique, dont on a besoin pour le problème suivant. Dans nos calculs, nous avons évalué les constantes chimiques conventionnelles de l'oxygène et de l'azote atomique d'après une règle approximative¹⁾ en fixant leur valeur à la moitié de la constante chimique des éléments à l'état moléculaire.

Nous ne nous dissimulons pas que ces valeurs des constantes chimiques conventionnelles, surtout dans le cas des atomes, présentent un caractère approximatif de même que (à moindre degré il est vrai) les valeurs adoptées pour les chaleurs de formation des molécules à partir des atomes. De ce fait et du fait d'autres simplifications admises dans les calculs, les résultats obtenus comporteront un certain caractère d'approximation dans leurs valeurs absolues, qui représentent avant tout un ordre de grandeur²⁾. Mais les valeurs relatives de ces résultats sont suffisamment exactes pour nous orienter sur le sens et la mesure dans lesquels évoluent les équilibres sous l'effet des facteurs qui les influencent, tels que la température, la pression et la composition du mélange.

Le problème à résoudre comprend les 3 inconnues P_O , P_{O_2} , P_{O_3} ; il faut donc encore une troisième relation; celle-ci s'écrit en posant la somme des 3 pressions partielles P_O , P_{O_2} et P_{O_3} égale à la pression totale; le calcul relatif à l'ozone a été fait pour la pression atmosphérique, soit

$$3) \quad P_O + P_{O_2} + P_{O_3} = 1$$

Par élimination des pressions partielles d'oxygène atomique et de l'oxygène moléculaire, les relations 1), 2) et 3) donneront,

¹⁾ *Eucken* (Lehrbuch der chem. Phys., 1930, p. 288). Par ex. *Eggert* (Lehrbuch der phys. Chem., 2ème édition, p. 287), utilisant une étude expérimentale de l'équilibre $I_2 \rightleftharpoons 2 I$, déduit, pour la constante chimique de l'iode atomique, la valeur 2,05, qui est bien à peu près la moitié de 3,9, constante chimique de l'iode moléculaire.

²⁾ Lorsqu'on sera en possession de données plus précises, et peut-être en utilisant d'autres méthodes de calcul, il deviendra possible d'améliorer l'exactitude de ces résultats.

théoriquement du moins, le moyen d'exprimer la pression partielle de l'ozone en fonction de la température, par une relation:

$$P_{O_3} = \varphi(T)$$

Ce résultat atteint, le maximum de la pression partielle P_{O_3} de l'ozone se trouvera en posant la condition du maximum:

$$\frac{d\varphi(T)}{dT} = 0$$

Mais un tel calcul serait difficile pour ne pas dire impossible. Nous avons eu recours alors à la résolution numérique des 3 équations par approximations successives.

Pour simplifier l'écriture, posons:

$$P_O = x \quad P_{O_2} = y \quad P_{O_3} = z$$

les équations 1), 2) et 3) deviennent:

$$a) \quad K_2 y = x^2 \quad b) \quad K_3 z = x^3 \quad c) \quad x + y + z = 1$$

Par des substitutions très simples, on arrive aux expressions suivantes:

$$z = 1 - x - y$$

$$z = 1 - x - \frac{x^2}{K_2}$$

$$z = 1 - (K_3 z)^{1/3} - \frac{(K_3 z)^{2/3}}{K_2}$$

Posons alors $z = p^3$, on obtient l'équation finale:

$$d) \quad p^3 + \frac{(K_3)^{1/3}}{K_2} p^2 + (K_3)^{1/3} p - 1 = 0$$

Cette équation a été résolue numériquement par approximations successives à l'aide des valeurs de K_2 et de K_3 aux diverses températures, telles qu'elles se calculent au moyen des relations 1) et 2).

Tableau I.

T	P_O atm.	P_{O_2} atm.	P_{O_3} atm.
290°	$1,4 \times 10^{-17}$	1,000	8×10^{-30}
1000°	$2,6 \times 10^{-12}$	1,000	$4,4 \times 10^{-12}$
2000°	$6,2 \times 10^{-5}$	1,016	$1,2 \times 10^{-8}$
2500°	0,002	0,998	$5,7 \times 10^{-8}$
3000°	0,020	1,000	$1,45 \times 10^{-7}$
3500°	0,105	0,891	$2,53 \times 10^{-7}$
3750°	0,194	0,802	$2,76 \times 10^{-7}$
4000°	0,324	0,676	$2,52 \times 10^{-7}$
4500°	0,646	0,355	$1,47 \times 10^{-7}$
5000°	0,877	0,128	$4,2 \times 10^{-8}$
6000°	0,995	0,013	$2,2 \times 10^{-9}$
10000°	1,000	$6,9 \times 10^{-5}$	$1,7 \times 10^{-12}$

La résolution numérique de *d*) donne les valeurs de P_{O_2} ; ces valeurs, portées dans les équations *b*) et *c*), permettent de calculer les valeurs des pressions P_{O_2} de l'oxygène moléculaire et P_O de l'oxygène atomique en équilibre avec l'ozone à la pression P_{O_2} . Les résultats de ces calculs sont consignés dans le tableau I.

Ce tableau fait ressortir l'existence d'un maximum de la concentration de l'ozone à la température de 3750° absolus. Cette concentration maximum est extrêmement faible puisque, la pression totale étant 1 atm., elle est exprimée par la pression partielle $2,76 \times 10^{-7}$ ¹⁾, ce qui représente 0,0000276%. A une pression inférieure, la concentration maximum serait encore plus faible, en vertu de l'effet favorable exercé par la réduction de pression sur la dissociation²⁾. Nous examinerons plus loin la portée de ces résultats au sujet du mécanisme de l'action chimique des décharges électriques.

Maximum de concentration de l'oxyde d'azote.

Le système azote-oxygène est beaucoup plus compliqué à étudier, en raison des multiples équilibres qui peuvent s'y produire lorsqu'on le porte à des températures de plus en plus élevées. On peut simplifier le problème en se bornant à considérer les équilibres simultanés mettant en œuvre seulement l'azote moléculaire et atomique, l'oxygène moléculaire et atomique, et l'oxyde d'azote. Pour les autres corps possibles, O_3 , N_2O , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_4 , N_2O_5 , on remarquera en effet que leurs concentrations doivent être faibles

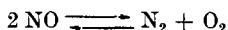
¹⁾ *Riesenfeld et Beja* (Z. anorg. Ch. 133, 245 (1924); Meddel. Vetenskapsakad. Nobelinst. 6, n° 8, p. 5 (1925)), qui sont parvenus à une valeur voisine ($1,3 \times 10^{-7}$) ne semblent pas avoir eu connaissance de nos travaux antérieurs sur le maximum de concentration qui caractérise tous les corps dits endothermiques. Ils envisagent l'intervention du maximum comme résultant de la dissociation de la molécule d'oxygène en atomes, laquelle diminue la pression partielle de l'oxygène moléculaire et, par cela aussi la pression partielle de l'ozone. Cette conception du problème est incomplète en ce sens que *Riesenfeld et Beja* ne considèrent pas la production de l'ozone à partir des atomes par l'un ou l'autre des équilibres $3 O \rightleftharpoons O_3$ et $O_2 + O \rightleftharpoons O_3$, mentionnés plus haut et qui, comme il a été montré, impliquent une formation exothermique de l'ozone. Or, c'est précisément la simultanéité des processus exothermique et endothermique qui, d'un point de vue général, fait prévoir l'existence d'un maximum de concentration. En ce qui touche le calcul proprement dit du maximum, la méthode de *Riesenfeld et Beja* aboutirait aux mêmes résultats que ceux donnés par la méthode que nous avons suivie, ceci en raison des relations unissant les constantes des 4 équilibres possibles cités plus haut. *Riesenfeld et Beja* ont considéré les constantes K_1 et K_2 alors que nous avons conduit nos calculs en nous servant des constantes K_2 et K_3 . La concordance d'ordre de grandeur entre la valeur trouvée par *Riesenfeld et Beja* et la nôtre est d'ailleurs fortuite, car *Riesenfeld et Beja* ont utilisé pour la chaleur de formation de l'oxygène à partir des atomes la valeur 80000 cal. (indiquée en 1921 par *Born et Gerlach*, et qui est certainement trop faible) et pour la constante chimique de l'oxygène, la valeur 0,4 sans indiquer de motif pour ce dernier choix.

²⁾ On verra plus bas, à propos de la formation de l'oxyde d'azote, l'effet exercé sur la concentration maximum par la diminution de pression.

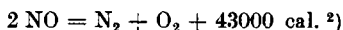
vis-à-vis de celles de l'oxyde d'azote dans les régions de température où se manifeste le maximum de concentration pour ce dernier corps. Ce maximum, de l'ordre de 13%, on le verra plus loin, est atteint à 4000° pour la pression atmosphérique. Relativement à ce chiffre, la concentration maximum de l'ozone, telle qu'elle a été calculée plus haut, est tout à fait négligeable. Il en est de même pour le protoxyde N_2O , dont la concentration, calculée sans tenir compte de la dissociation des molécules O_2 et N_2 (dissociation qui diminue encore sa valeur) est, à 4000° et sous la pression atmosphérique, certainement inférieure à 0,01%¹⁾.

Quant aux oxydes supérieurs (N_2O_3 , N_2O_4 , NO_2 , N_2O_5), ils peuvent être considérés comme complètement dissociés en NO et O_2 aux températures supérieures à 1000° et à la pression atmosphérique.

Envisageons tout d'abord, ainsi qu'on l'a fait avant nous, la formation de NO à partir des molécules N_2 et O_2 , sans tenir compte de la dissociation de ces molécules. On a:



la chaleur de réaction étant:



La constante d'équilibre:

$$K = \frac{P_{NO}^2}{P_{O_2} P_{N_2}}$$

varie avec la température selon la relation ci-dessous, déduite de l'équation approchée de *Nernst*:

$$\log K = - \frac{43000}{4,57 T} + 1,6$$

où 1,6 représente la somme algébrique

$$2 C_{NO} - C_{N_2} - C_{O_2}$$

des constantes chimiques de NO , N_2 et O_2 , dont les valeurs se trouvent dans le tableau donné par *Nernst*³⁾:

$$C_{NO} = 3,5 \quad C_{N_2} = 2,8 \quad C_{O_2} = 2,6$$

Dans un travail expérimental effectué dans ces laboratoires⁴⁾ cette relation a été confirmée par une mesure faite à 1600° C sur l'air. La relation a été ensuite utilisée pour une extrapolation jusqu'à 2600°; mais il a été bien spécifié à ce sujet qu'une extrapolation à des températures de beaucoup supérieures n'était pas légitime en raison de la dissociation des molécules N_2 et O_2 dans leurs atomes.

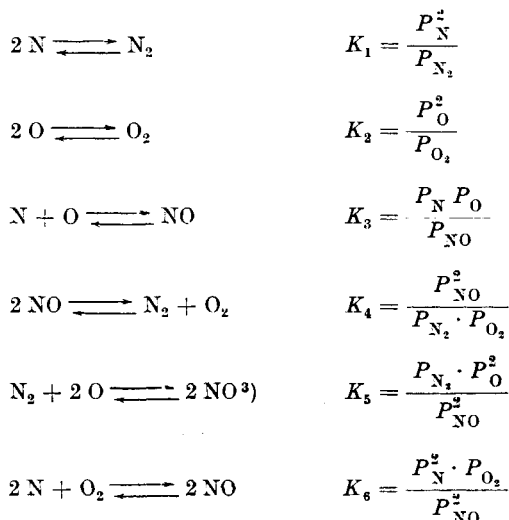
¹⁾ Pour 3000° et la pression atmosphérique, *Pollitzer* (loc. cit.) donne 0,007% et *Matignon* (C. r. 154, 203 (1912)), 0,002%.

²⁾ La valeur exacte de la tonalité thermique est 43200, que nous arrondissons à 43000. ³⁾ loc. cit.

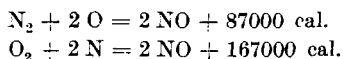
⁴⁾ *Briner, Boner et Rothen*, J. chim. phys. 23, 788 (1926) et *Heiv*, 9, 634 (1926).

Plusieurs auteurs¹⁾ ont en effet utilisé des formules semblables pour le calcul des concentrations de l'oxyde d'azote jusqu'à des températures de 9 à 10000°²⁾. On verra plus loin jusqu'à quel point de telles extrapolations sont peu fondées.

Les divers équilibres simultanés à considérer entre N₂, O₂, NO, N et O, sont les suivants:



En se servant de la règle de *Hess* et des chaleurs de formation de N₂ et O₂ données plus haut, on trouve pour les tonalités thermiques de ces deux dernières réactions, les valeurs:



Elles sont, comme on le voit, fortement exothermiques.

Mais ces 6 constantes d'équilibre ne sont pas complètement indépendantes les unes des autres. Entre elles, il existe les relations suivantes:

$$K_4 = \frac{K_1 \cdot K_2}{K_3^2} \qquad K_5 = -\frac{K_3}{K_1} \qquad K_6 = -\frac{K_3}{K_2}$$

¹⁾ On trouvera la littérature du sujet dans le mémoire précité de *Briner, Boner et Rothen*.

²⁾ C'est ainsi que l'on trouve dans un ouvrage souvent consulté: l'*Enzyklopädie der technischen Chemie* (1921), t. 9, p. 641, à l'article *Salpetersäure*, une table de concentrations de l'oxyde d'azote calculées de cette manière, dans le cas de l'air, jusqu'à la température de 9150° pour laquelle on indique la concentration 25%.

³⁾ Le mode de formation par le processus $\text{N}_2 + 2 \text{ O} = 2 \text{ NO}$ a été aussi considéré par *Ph.-A. Guye*; *Principes et applications de l'Electrochimie*, par *O. Dony-Hénault, H. Gall et Ph.-A. Guye*, 1914, p. 594.

Nous ne pouvons donc considérer comme indépendantes que trois de ces constantes. Nous avons choisi K_1 , K_2 et K_3 ; dont les valeurs aux différentes températures sont données par les trois équations approchées de *Nernst*:

$$a) \log K_1 = - \frac{210000}{4,57 T} + 1,75 \log T$$

$$b) \log K_2 = - \frac{130000}{4,57 T} + 1,75 \log T$$

$$c) \log K_3 = - \frac{148500}{4,57 T} + 1,75 \log T - 0,8$$

Dans *a*) 210000 représente la valeur adoptée pour la chaleur de formation de la molécule d'azote à partir des atomes. Dans cette relation, il n'y a pas à tenir compte des constantes chimiques puisque la constante chimique de l'azote moléculaire 2,8 compense la constante chimique doublée de l'azote atomique (celle-ci admise égale à 1,4, moitié de la constante chimique de l'azote moléculaire).

Dans l'équation *b*) 130000 cal. représente la valeur adoptée pour la chaleur de formation de la molécule-gramme de l'oxygène à partir des atomes. De même que pour l'azote, la constante chimique de l'oxygène moléculaire 2,6 compense la constante chimique 1,3 doublée de l'oxygène atomique.

Dans *c*) 148000 cal. est la chaleur de formation de l'oxyde d'azote à partir des atomes N et O, calculée selon la règle de *Hess* à partir des chaleurs de formation de N_2 et O_2 . Le terme $-0,8$ représente la somme algébrique $C_N + C_O - C_{NO}$ des constantes chimiques:

$$C_N = 1,4 \qquad C_O = 1,3 \qquad C_{NO} = 3,5$$

Mais dans le problème, les inconnues sont au nombre de 5: P_O , P_N , P_{O_2} , P_{N_2} , P_{NO} . Il faut encore deux équations. On obtiendra une quatrième relation en posant que la somme des pressions partielles des constituants est égale à la pression totale, P , soit:

$$4) \qquad P_O + P_N + P_{O_2} + P_{N_2} + P_{NO} = P$$

Dans le problème que nous traiterons en premier lieu, nous avons admis la pression totale égale à la pression atmosphérique $P = 1$. Une cinquième relation résultera de la composition initiale, soit de la teneur initiale du système en azote et en oxygène. Par exemple, si l'on part d'un mélange équimoléculaire d'azote et d'oxygène, ce qui donnera la concentration la plus élevée en NO, on écrira:

$$5) \qquad P_{N_2} + \frac{1}{2} P_N = P_{O_2} + \frac{1}{2} P_O$$

Passant sur les calculs conduits selon une méthode analogue à celle que nous avons exposée pour le problème de l'ozone, nous indiquons les résultats dans les tableaux suivants:

Cas du mélange $N_2 + O_2$ à la pression atmosphérique.

Tableau II ¹⁾.

Temp. absolue	P_{O_2}	P_{N_2}	P_{O_2}	P_{N_2}	P_{NO}
3400°	0,051	0,000142	0,409	0,432	0,110
3500°	0,068	0,000225	0,393	0,424	0,117
3600°	0,088	0,000347	0,375	0,416	0,123
3700°	0,113	0,000523	0,354	0,407	0,128
3800°	0,140	0,000772	0,331	0,398	0,132
3900°	0,172	0,00111	0,304	0,388	0,135
4000°	0,208	0,00168	0,278	0,379	0,136
4100°	0,246	0,00220	0,249	0,369	0,136
4200°	0,286	0,00301	0,221	0,359	0,135
4500°	0,413	0,00551	0,144	0,344	0,096

L'inspection du tableau nous montre que le maximum de concentration de l'oxyde d'azote est atteint à la température de 4000°. A cette température, la concentration de NO exprimée par la pression partielle est 0,1364, soit 13,64%. Les valeurs des concentrations de NO en équilibre avec les autres constituants du système sont représentées sur la figure 1 par la courbe III. Cette courbe est à comparer avec la courbe I, qui représente les concentrations de NO telles qu'on les calcule pour un mélange initial équimoléculaire en azote et en oxygène en négligeant la dissociation de N_2 et O_2 , c'est-à-dire en se servant de la relation:

$$\log K = \log \frac{P_{NO}^2}{P_{N_2} P_{O_2}} = - \frac{43000}{4,57 T} + 1,6$$

combinée avec:

$$P_{N_2} + P_{O_2} + P_{NO} = 1 \text{ et } P_{O_2} = P_{N_2}$$

Pour bien mettre en évidence cette comparaison, nous reproduisons ci-dessous (Tableau III) les concentrations de NO calculées pour quelques températures, en tenant compte et sans tenir compte de la dissociation des molécules d'azote et d'oxygène.

Tableau III.

T	P_{NO} avec dissociation de N_2 et O_2	P_{NO} sans dissociation de N_2 et O_2
3500°	11,7%	12,4%
4000°	13,6%	17,3%
4500°	9,6%	22,2%

¹⁾ Pour ces résultats et pour les résultats transcrits dans les autres tableaux, nous rappelons les réserves faites quant à leur exactitude absolue. Nous les donnons avec 3 ou 4 chiffres significatifs, mais les nécessités mathématiques du calcul en ont imposé souvent bien davantage.

On voit par ces résultats et par les courbes I et III combien peu fondées étaient les extrapolations qui ont été faites jusqu'aux températures de 9000—10000°, sans tenir compte de la dissociation de N_2 et O_2 , puisque le maximum de concentration de l'oxyde d'azote, qui est la conséquence de ces dissociations, est atteint déjà à la température de 4000°. La divergence entre les deux modes de calcul commence à devenir appréciable à partir de 3400° environ.

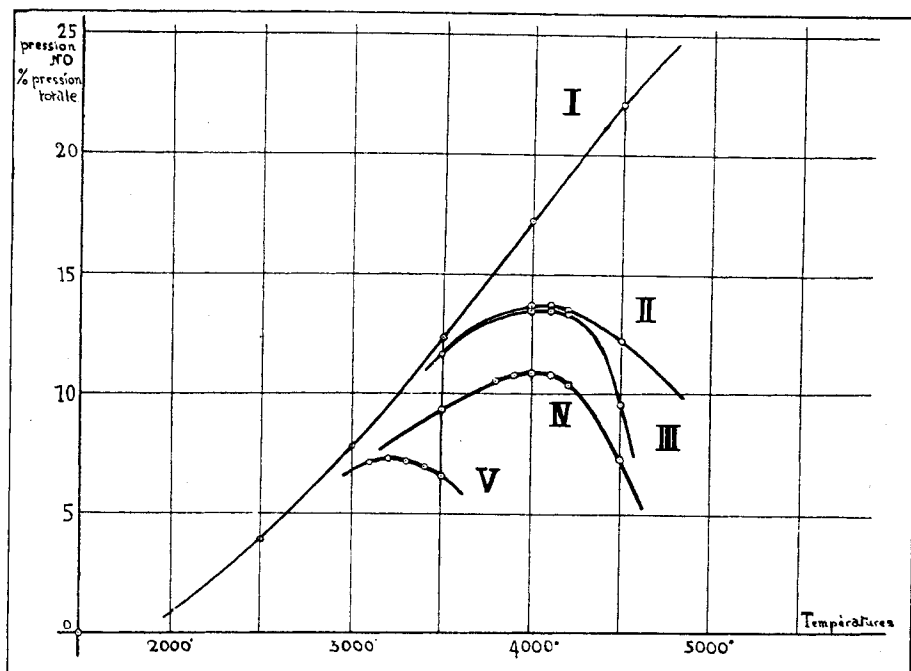


Fig. 1.

On notera particulièrement la composition du mélange gazeux porté à la température du maximum. Cette composition, d'après les chiffres du tableau, est la suivante:

O	N	O ₂	N ₂	NO
20,8%	0,17%	27,8%	37,9%	13,6%

On voit que, dans le mélange en équilibre à la pression atmosphérique et à 4000°, les atomes d'azote ne figurent que pour moins de 1%. C'est à partir de températures supérieures que la concentration de l'azote atomique devient assez appréciable¹⁾ pour qu'il soit nécessaire d'en tenir compte dans les calculs.

¹⁾ Selon nos calculs, à la pression atmosphérique la dissociation des molécules d'azote atteint 1% à $T = 4500^\circ$ environ.

Cas du mélange $N_2 + O_2$ à la pression 0,01 atm. Il était intéressant de faire un calcul semblable pour une pression inférieure à la pression atmosphérique, en vue de se rendre compte de l'influence exercée par les variations de la pression sur la température et la valeur du maximum. Nous avons considéré la pression totale 0,01 atmosphère. L'équation 4) devient alors:

$$P_O + P_N + P_{O_2} + P_{N_2} + P_{NO} = \frac{1}{100}$$

Tableau IV.

Température	P_O	P_N	P_{O_2}	P_{N_2}	P_{NO}
3100°	0,00170	0,0000029	0,00335	0,004213	0,000720
3200°	0,00227	0,0000049	0,00293	0,004059	0,000737
3300°	0,00288	0,0000082	0,00240	0,003909	0,000727
3400°	0,00357	0,0000132	0,00195	0,003744	0,000705
3500°	0,00422	0,0000207	0,00149	0,003598	0,000663

La réduction de la pression ayant pour effet d'augmenter la dissociation des molécules N_2 et O_2 , on pouvait prévoir que la température du maximum serait notablement abaissée, de même que la concentration de l'oxyde d'azote à cette température. Comme le montrent les chiffres du tableau IV et la courbe V de la figure 1, la température du maximum est abaissée à 3200° et la pression partielle de NO dans le mélange dont la pression totale est 0,01 atm. n'est plus que de 7,4 %.

Cas de l'air. Il y avait lieu de considérer aussi les proportions d'oxyde d'azote formées à l'équilibre lorsqu'on porte à des températures de plus en plus élevées un mélange azote-oxygène de composition voisine de celle de l'atmosphère. Nous avons fait porter nos calculs sur le mélange $4 N_2 + O_2$, qui répond à peu près à la composition de l'atmosphère. Pour ce calcul, l'équation 5) deviendra:

$$P_{N_2} + \frac{1}{2} P_N = 4 (P_{O_2} + \frac{1}{2} P_O)$$

Tableau V.

Température	P_O	P_N	P_{O_2}	P_{N_2}	P_{NO}
3500°	0,043	0,00029	0,154	0,707	0,094
3800°	0,087	0,00101	0,125	0,680	0,106
3900°	0,105	0,00146	0,113	0,670	0,108
4000°	0,126	0,00208	0,102	0,660	0,109
4100°	0,148	0,00292	0,090	0,651	0,109
4200°	0,169	0,00403	0,077	0,643	0,104
4500°	0,230	0,00753	0,045	0,641	0,073

D'après les chiffres du tableau V et la courbe IV de la figure 1, on voit que la température du maximum se trouve aux environs de 4000°; elle n'a pas été modifiée sensiblement par la variation de composition. En revanche, ce qui était d'ailleurs à prévoir d'après la loi d'action des masses, la concentration maximum en oxyde d'azote est plus faible. Elle est tombée de 13,6 à 10,9%.

C'est généralement pour la composition $4\text{N}_2 + \text{O}_2$ que l'on a procédé par extrapolation au calcul, dont il a été question plus haut, des concentrations de l'oxyde d'azote jusqu'aux températures de 9000—10000°, sans tenir compte de la dissociation de N_2 et O_2 .

En portant de l'air à la pression atmosphérique jusqu'à la température du maximum de concentration de NO, 4000°, on trouve d'après le tableau, la composition suivante:

O	N	O ₂	N ₂	NO
12,6%	0,21%	10,2%	66,0%	10,9%

APPLICATION AU PROBLÈME DE LA PRODUCTION DE L'OZONE ET DE L'OXYDE D'AZOTE PAR LES DÉCHARGES ÉLECTRIQUES.

Production d'ozone. La très faible concentration maximum en ozone que l'on peut atteindre par voie thermique mérite d'être comparée aux concentrations de 15% et davantage, que l'on peut réaliser dans la production de l'ozone au moyen de l'effluve, en opérant dans des conditions appropriées (action combinée de la réfrigération et de la dépression). Il faut en conclure que, dans la formation de l'ozone au moyen des décharges électriques sous forme d'effluves, les actions thermiques n'interviennent que pour une part très faible, l'ozone étant engendré surtout par des actions électriques¹⁾.

Production d'oxyde d'azote. A ce sujet, nous pouvons formuler la même remarque que pour l'ozone. En opérant dans des conditions appropriées, notamment en réfrigérant le système et en le mettant en dépression, il a été possible, en faisant jaillir des décharges électriques dans le système azote-oxygène, d'atteindre des concentrations de 10 à 18%²⁾. Ces concentrations dépassent donc le maximum correspondant à une formation purement thermique. Il faut d'autre part observer que, si l'on pouvait porter à la température de 4000°, le mélange équimoléculaire d'azote et d'oxygène à la pression atmosphérique, il ne serait pratiquement pas possible d'extraire l'oxyde d'azote à la concentration d'équilibre qui, à cette température, est maximum. Car la rétrogradation de l'oxyde d'azote s'accomplirait à une vitesse extrême à la sortie de cette enceinte. Comme dans le cas de la production de l'ozone, il faut admettre que l'oxyde d'azote

¹⁾ Voir la littérature sur ce sujet dans E. Briner et B. Susz, *Helv.* **13**, 678 (1930).

²⁾ Notamment par Haber et Koenig, *Z. El. Ch.* **13**, 573 (1907); Briner et Durand, *J. chim. phys.* **7**, 1 (1909); Colin et Tartar, *J. phys. Chem.* **39**, 595 (1926).

se forme aussi en partie par des actions électroniques. On s'en rendra compte plus particulièrement en observant d'après les résultats de nos calculs que l'abaissement de la pression devrait provoquer une diminution de la concentration maxima; or, bien au contraire, au moyen des décharges électriques, c'est précisément la réduction de la pression qui a permis d'atteindre les proportions d'oxyde d'azote les plus élevées.

Cependant, dans la formation de l'oxyde d'azote au moyen des décharges électriques, la part qui revient aux actions thermiques est beaucoup plus grande que dans la formation de l'ozone; lorsqu'on se sert d'un arc très chaud, comme c'est le cas dans l'industrie, elle doit même être relativement importante. C'est d'ailleurs pour cela que l'on peut se servir des lois et formules de la mécanique chimique pour discuter en première approximation la production de l'oxyde d'azote par le procédé à l'arc.

Intervention de l'ionisation des atomes O et N. En considérant les systèmes étudiés: l'oxygène au point de vue de la formation de l'ozone, et les mélanges oxygène-azote au point de vue de la formation de l'oxyde d'azote, on doit se demander si les maxima de concentration de l'ozone et de l'oxyde d'azote, prévus et calculés selon les considérations développées plus haut, tombent dans les régions de températures où l'ionisation des atomes d'oxygène ou d'azote devient appréciable. Car, si tel était le cas, il conviendrait d'en tenir compte dans un calcul complet. D'après les travaux de *Eggert*, de *Saha* et de *Tiercy*¹⁾, on sait que les éléments qui présentent les potentiels d'ionisation les plus faibles, notamment certains des métaux alcalins et alcalino-terreux, donnent une ionisation appréciable à partir de 3000° environ à la pression atmosphérique; en abaissant la pression, l'ionisation, qui est assimilable à une dissociation, se trouve naturellement favorisée. A titre d'exemple, nous relevons les chiffres suivants donnés pour les potentiels d'ionisation P_J de quelques-uns de ces métaux:

	Na	K	Ca	Ba
P_J . . .	5,12 volts	4,32 volts	6,8 volts	5,19 volts

Mais les potentiels d'ionisation de l'azote et de l'oxygène — respectivement 14,5 et 13,6 volts — sont beaucoup plus élevés. L'ionisation de ces atomes ne doit donc guère intervenir à des températures inférieures à 10000° à la pression atmosphérique. Cette température est bien supérieure à celles (3750—4000°) qui correspondent au maximum de concentration de l'ozone et de l'oxyde d'azote à la pression atmosphérique. A une pression inférieure,

¹⁾ Voir sur ce sujet: *Eggert*, *Physik. Z.*, **20**, 570 (1919); *Eggert*, *Lehrbuch der Phys. Chem.* (1929), p. 299; *Saha*, *Phil. Mag.* (1920) et (1921); *Z. Physik* **6**, 40 (1921); *Tiercy*, *Arch. Gen.* **9**, 87 (1927).

l'ionisation commence plus tôt, mais la température du maximum de concentration, d'après ce que l'on a vu pour l'oxyde d'azote, se trouve aussi abaissée.

Les valeurs arrondies des chaleurs d'ionisation (J), en calories, des atomes d'azote et d'oxygène, calculées par la relation :

$$J = 23000 P_J$$

sont :

$$J_N = 330000 \quad \text{et} \quad J_O = 313000$$

En comparant ces valeurs aux chaleurs de formation des molécules d'azote et d'oxygène à partir des atomes, on se rend compte que ces deux phénomènes, l'ionisation de l'atome et la dissociation de la molécule en atomes, considérés à des pressions égales, intéressent des zones de température d'un ordre différent.

Au point de vue spectroscopique, on doit s'attendre — ce qui est d'ailleurs bien connu expérimentalement — à la présence des spectres d'atomes N et O dans l'arc jaillissant au sein d'un mélange azote-oxygène à la pression ordinaire. Mais les spectres caractéristiques des ions N et O apparaîtront plus nettement lorsqu'on aura recours à des étincelles plus ou moins condensées éclatant sous de fortes tensions dans l'azote ou l'oxygène raréfiés. La complexité du spectre azote-oxygène parcouru par les décharges électriques donne une idée de la complexité du problème de la production de l'oxyde d'azote par les décharges.

RÉSUMÉ.

On rappelle que, par suite de la dissociation en atomes des molécules de leurs constituants, les corps dits endothermiques passent par une concentration maximum lorsqu'on élève la température. On s'est proposé d'évaluer ce maximum de concentration pour l'ozone et l'oxyde d'azote en utilisant les chaleurs de dissociation actuellement connues des molécules O_2 et N_2 .

Les équations nécessaires au calcul ont été fournies par la loi d'action des masses et par le théorème de *Nernst*. La résolution numérique des équations, effectuée par approximations successives, a donné les résultats suivants :

Production de l'ozone dans l'oxygène.

Pression	Température	Conc. maximum
1 atm.	3750°	0,0000276%

Production de l'oxyde d'azote dans les mélanges azote-oxygène.

Composition du mélange	Pression	T	Conc. maximum en NO
$N_2 + O_2$	1 atm.	4000°	13,6%
id.	0,01 atm.	3200°	7,37%
4 $N_2 + O_2$ (air)	1 atm.	4000°	10,9%

Ces résultats font ressortir combien peu fondées sont les extrapolations jusqu'à des températures supérieures à 4000° sans tenir compte de la dissociation de N_2 et O_2 .

L'extrême petitesse de la concentration maximum de l'ozone prouve que, dans la production de l'ozone au moyen des décharges électriques, les actions thermiques n'interviennent que pour une part très faible, l'ozone étant engendré surtout par des actions électroniques.

Des valeurs trouvées pour les concentrations maxima de l'oxyde d'azote, on a conclu aussi à une intervention des actions électroniques dans la formation de l'oxyde d'azote par les décharges électriques; mais la part qui revient aux actions thermiques peut être importante surtout lorsqu'on utilise des arcs très chauds. Les maxima de concentration d'ozone et de l'oxyde d'azote ainsi calculés se trouvent à des températures bien inférieures à celles à partir desquelles l'ionisation des atomes O et N doit commencer à devenir appréciable.

(Un mémoire plus détaillé sur le sujet traité ici paraît dans le Journal de Chimie Physique.)

Laboratoire de Chimie technique et théorique de
l'Université de Genève. Avril 1931.

Über eine neue Ausführung der Osmometrie nach der Dampfdruckmethode

Vorläufige Mitteilung

von W. D. Treadwell, nach Versuchen von A. Weisz.

(30. III. 31.)

Die genaue Einstellung von zwei Lösungen auf isotonische Konzentration ist nur in wenigen Fällen auf Grund der vorliegenden Aktivitätsdaten möglich. Selbst dann, wenn solche Daten vorhanden sind (meist Gefrierpunktsdepressionen), bereitet z. B. die Angabe

Production de l'oxyde d'azote dans les mélanges azote-oxygène.

Composition du mélange	Pression	T	Conc. maximum en NO
$N_2 + O_2$	1 atm.	4000°	13,6%
id.	0,01 atm.	3200°	7,37%
$4 N_2 + O_2$ (air)	1 atm.	4000°	10,9%

Ces résultats font ressortir combien peu fondées sont les extrapolations jusqu'à des températures supérieures à 4000° sans tenir compte de la dissociation de N_2 et O_2 .

L'extrême petitesse de la concentration maximum de l'ozone prouve que, dans la production de l'ozone au moyen des décharges électriques, les actions thermiques n'interviennent que pour une part très faible, l'ozone étant engendré surtout par des actions électroniques.

Des valeurs trouvées pour les concentrations maxima de l'oxyde d'azote, on a conclu aussi à une intervention des actions électroniques dans la formation de l'oxyde d'azote par les décharges électriques; mais la part qui revient aux actions thermiques peut être importante surtout lorsqu'on utilise des arcs très chauds. Les maxima de concentration d'ozone et de l'oxyde d'azote ainsi calculés se trouvent à des températures bien inférieures à celles à partir desquelles l'ionisation des atomes O et N doit commencer à devenir appréciable.

(Un mémoire plus détaillé sur le sujet traité ici paraît dans le Journal de Chimie Physique.)

Laboratoire de Chimie technique et théorique de
l'Université de Genève. Avril 1931.

Über eine neue Ausführung der Osmometrie nach der Dampfdruckmethode

Vorläufige Mitteilung

von W. D. Treadwell, nach Versuchen von A. Weisz.

(30. III. 31.)

Die genaue Einstellung von zwei Lösungen auf isotonische Konzentration ist nur in wenigen Fällen auf Grund der vorliegenden Aktivitätsdaten möglich. Selbst dann, wenn solche Daten vorhanden sind (meist Gefrierpunktsdepressionen), bereitet z. B. die Angabe

von genau isotonen Lösungen der Chloride, Nitrate und Sulfate der Alkalien und Erdalkalien im Konzentrationsbereich einiger Zehntel Äquivalente zeitraubende Berechnungen. Man findet, dass nur die wenigen vorliegenden Präzisionsmessungen der Gefrierpunktmethode hierzu verwendbar sind. Die Extrapolation dieser Daten nur wenig über die vorhandenen Messbereiche hinaus muss mit der grössten Vorsicht (unter Verwendung der *Debye-Hückel*'schen Theorie bei Berücksichtigung der Ionenradien) ausgeführt werden. Umso mehr besteht ein Bedürfnis nach genauen osmometrischen Methoden, um Lösungen in einem grösseren Konzentrationsbereich auf Isotonie vergleichen zu können.

Um die üblichen kryoskopischen resp. ebullioskopischen Methoden so genau auszuführen, dass sie zu Angaben über die Konzentration der Lösungen im analytischen Sinne werden, sind mühsame Präzisionsmessungen erforderlich. Die Messung der Siedepunkterhöhung wird dabei gegenüber der Gefrierpunktmethode als weniger sicher angesehen, nicht nur weil ihre Empfindlichkeit $1,86:0,52 = 4,6$ mal kleiner für wässrige Lösungen ist, sondern offenbar auch weil bei der Gefrierpunktmethode die Einstellung des Gleichgewichtes leichter erreicht wird. Dafür besteht aber die Möglichkeit, dass die Eisphase eine nicht zu vernachlässigende Lösefähigkeit für die Ionen der Lösung aufweist.

Den Methoden, welche auf Tensionsmessungen basiert sind, kommt dagegen die grössere theoretische Übersichtlichkeit zu. Das Vakuum über der Lösung wirkt als ideale semipermeable Membran, welche nur das Lösungsmittel „löst“ und durchlässt, nicht aber den gelösten Stoff. Wenn nur durch die Versuchsanordnung dafür gesorgt wird, dass die Dampfphase mit der Lösung vollkommen ins Gleichgewicht kommt, so müssen sich auch die Dampfdruckverfahren zu osmotischen Präzisionsmethoden ausbauen lassen. Das einfache Apparäthen zur Siedepunktsbestimmung von *W. Swietoslowski* und *W. Romer*¹⁾, welches eine Vereinfachung der klassischen Apparate von *Beckmann* darstellt, zeigt eine bemerkenswerte Genauigkeit (Fehler ca. $1,5 \times 10^{-3}$ °C). Um diese Genauigkeit zu erreichen, ist es erforderlich, den Apparat genau nach den Angaben des Autors herzustellen. Schon bei geringfügigen Abweichungen in der Konstruktion können sich die Fehler auf den doppelten Betrag steigern, wie sich bei einer Serie von Parallelversuchen in unserem Laboratorium mit Herrn *W. Q. v. Ufford*²⁾ gezeigt hat.

Es wurde nun versucht, als Relativmass für den Dampfdruck die Geschwindigkeit zu bestimmen, mit der die Kondensation von schwach übersättigtem Dampf von konstanter Konzentration

¹⁾ Bull. Acad. Polonaise, 1924, 59; C. 1926, I. 2125.

²⁾ Diplomarbeit W. S. 26/27.

an einem Tropfen der zu prüfenden Lösung erfolgt. Zur ersten rohen Orientierung wurden 2 Tropfen von einer 0,1-n. und einer 0,05-n. Kaliumchloridlösung an eine horizontale Glasplatte gehängt, welche den Verschluss einer kleinen Glasglocke bildete. Nach dem Evakuieren an der Wasserstrahlpumpe konnte schon bei Zimmertemperatur im Verlaufe des Tages die Zunahme des Tropfens von der konzentrierten Lösung und die entsprechende Abnahme des verdünnteren Tropfens leicht nachgewiesen werden, in Übereinstimmung mit den Erfahrungen von *G. Barger*¹⁾. Um jedoch möglichst günstige Bedingungen für die Temperaturkonstanz in dem Dampfaustauscher zu sichern; wurde auf die mikroskopische Messung des Tropfens verzichtet und dafür die folgende Versuchsanordnung gewählt:

Als Reaktionsgefäß diente eine Glasglocke, welche oben durch eine aufgeschliffene Spiegelglasplatte, unten durch einen doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen war. Durch die eine Bohrung führte ein Ableitungsrohr, mit welchem die Glocke evakuiert werden konnte, durch die andere war der Träger für den Tropfenhalter eingesetzt. Der Tropfenhalter wurde in der Form einer winzigen Wage ausgeführt. Der Balken der kleinen Wage bestand aus einem 2 cm langen Glasfaden, welcher an beiden Enden je ein halbkugelförmiges Schälchen (ein aufgeblasenes Glaskügelchen) von 0,3 cm Durchmesser trug. Mit zwei feinen Platinspitzen ruhte der Wagebalken auf den beiden Näpfchen des gabelförmigen, aus Glas gefertigten Halters. Zur Beobachtung der Wage trug dieselbe auf dem Wagebalken ein versilbertes Deckgläschen, welches einen fixen Lichtpunkt durch die Spiegelglasplatte des Deckels und das Wasser des Thermostaten, in welches die Glocke tauchte, auf eine Skala reflektierte. Das Gewicht der vollständigen Wage betrug 0,77 g. Die Empfindlichkeit war einstweilen nur so eingestellt, dass 0,02 mg Änderung in der Belastung, 1 mm auf der Skala ausmachte. Die Empfindlichkeit hätte indessen wohl noch auf das Zehnfache gesteigert werden können. Davon wurde noch kein Gebrauch gemacht. Ich hielt es für richtiger, die ersten Erfahrungen mit einer möglichst robusten Anordnung zu sammeln.

Für einen Versuch wird die Glocke, welche einen Durchmesser von ca. 6 cm aufweist, 2 cm hoch mit der Vergleichslösung beschickt, dann der zu prüfende Tropfen in die eine Schale der Mikrowage gebracht, während die andere mit Platindraht oder einer passenden Menge der Vergleichslösung austariert wird, derart, dass der Lichtpunkt etwa in die Mitte der Skala zu liegen kommt. Hierauf bringt man die Glocke in den Thermostaten und evakuiert mit der Wasserstrahlpumpe. Um eine Erwärmung der Glocke durch das Licht der Ablesevorrichtung zu vermeiden, hält man zweckmässig die Wärme-

¹⁾ B. 37, 1754 (1904).

strahlen der Lampe durch eine Schicht von Kupfersulfat ab und zündet natürlich die Lampe nur im Moment der Ablesung an.

Das Ergebnis eines Versuches mit der beschriebenen Anordnung ist in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I.

Nr.	Gewichtszunahme des Tropfens in mg beob.	Zeit in Min. beob.	Normalität der Schwefelsäure des Tropfens	Zeit in Min. ber. nach Gl. (2).
1	1,68	114	1,75	
2	2,80	137	1,55	
3	3,36	148	1,48	
4	5,68	198	1,27	
5	5,88	203	1,26	
6	6,00	207	1,25	
7	6,92	234	1,18	
8	8,00	274	1,11	275
9	8,24	283	1,10	
10	9,04	321	1,05	—
11	10,28	409	1,04	—
12	10,56	436	1,03	437
13	10,60	458	1,02	444

Als Vergleichslösung diente n.-Schwefelsäure, während die Wage mit einem Tropfen 2-n. Schwefelsäure beschickt wurde, dessen Anfangsgewicht 10,64 mg betrug. Die Beobachtung erfolgte bei 15° C. In der Kolonne 2 der Tabelle sind die Ausschläge der Wage, auf Milligramme umgerechnet, angegeben, in Kolonne 3 die zugehörigen Zeiten in Minuten, in Kolonne 4 die entsprechende Normalität des Tropfens und in Kolonne 5 einige Zeitwerte, welche mit der weiter unten folgenden Gleichung (2) der Destillationsgeschwindigkeit berechnet worden sind. Für die Umrechnung der Molenbrüche auf Normalitäten wurden die Daten von *Lunge* verwendet. Die Unsicherheit derselben im Bereich zwischen n. und 2-n. würde es auch bei der Schwefelsäure ratsam machen, genauere osmotische Messungen ganz auf gewichtsmässig bestimmte Konzentrationsmessungen und nicht auf Normalitäten zu basieren.

Das Konzentrationsgefälle des Dampfes, welches von der Oberfläche des Tropfens aus in den Dampfraum hinaus besteht, hat man sich auf eine recht dünne Schicht begrenzt vorzustellen. Im Vergleich zur Diffusion der Dampfmolekeln in diesem Konzentrationsgefälle verläuft jedenfalls die Kondensation an der Oberfläche des Tropfens sehr rasch; weniger rasch der nachfolgende Konzentrationsausgleich innerhalb des Tropfens. Wahrscheinlich bestimmt aber

doch das Diffusionsgefälle in der Gasphase im wesentlichen den zeitlichen Verlauf der Destillation.

Man übersieht leicht, dass die Geschwindigkeit der Destillation im allgemeinen eine sehr komplizierte Funktion der Zeit sein muss. Während der Destillation ändert sich ja mit der Konzentration des Tropfens auch sein Aktivitätskoeffizient und überdies auch noch seine Oberfläche. Erst nach weit vorgeschrittenem Konzentrationsausgleich, nachdem auch die Oberflächenänderung des Tropfens nicht mehr stark ins Gewicht fällt, wird man die Destillationsgeschwindigkeit in erster Näherung dem Konzentrationsgefälle in der Dampfphase proportional setzen dürfen¹⁾. Der Aktivitätskoeffizient von Tropfen und Vergleichslösung sind dabei als nur noch so wenig verschieden vorausgesetzt, dass er in den Proportionalitätsfaktor K der Destillationsgleichung eingeht.

Bezeichnet man mit w und w_0 den Wassergehalt in Millimolen von der Gewichtseinheit des Tropfens resp. der Vergleichslösung und mit m und m_0 den entsprechenden Gehalt an Schwefelsäure, so wird die Konzentration des Wassers nach Molenbrüchen in den beiden Flüssigkeiten in folgender Weise ausgedrückt:

$$\frac{w}{w+m} \sim \frac{w-m}{w} = \text{Konzentration des Wassers im Tropfen}$$

$$\frac{w_0}{w_0+m_0} \sim \frac{w_0-m_0}{w_0} = \text{Konzentration des Wassers in der Vergleichslösung}$$

Der Konzentration des Wassers in den beiden Lösungen ist nun das Diffusionsgefälle im Gasraum proportional, sodass sich der folgende Ansatz für die Destillationsgeschwindigkeit ergibt:

$$\frac{dw}{dt} = K \left(\frac{m}{w} - \frac{m_0}{w_0} \right) \dots \dots \dots (1)$$

Die Integration über die Zeitspanne $t_2 - t_1$ ergibt:

$$K \left(\frac{m_0}{w_0} \right)^2 (t_2 - t_1) = K' (t_2 - t_1) = 2,3 \cdot m \lg \frac{m - w_1 \frac{m_0}{w_0}}{m - w_2 \frac{m_0}{w_0}} - (w_2 - w_1) \frac{m_0}{w_0} \dots (2)$$

Für die 1-n. Schwefelsäure, die als Vergleichslösung diene, ergibt sich die Konzentration im Molenbruch zu $m_0/w_0 = 8,9 \times 10^{-3}$. Mit den Punkten 10 und 11 der Tabelle findet man für die Konstante $K = 6,7 \times 10^{-5}$. Gleichung (2) stellt den Verlauf der Destillation, nachdem die Konzentration des Tropfens auf 1,1-n. gesunken ist, ganz gut dar. Auf jeden Fall kann sie dazu benützt werden, um angenähert die Zeit zu berechnen, welche zu einem Konzentrationsausgleich bis zu analytisch nicht mehr beträchtlichen Konzentrations-

¹⁾ Vgl. hierzu *R. V. Towne*, *Am. Soc.* **50**, 2958 (1928) und *J. chem. Education* **6**, 98 (1929).

differenzen benötigt wird. Bis die Konzentration des Tropfens z. B. auf 1,003-n. gesunken ist, würde es nach Gleichung (2) 511 Minuten, also ca. 8½ Stunden dauern.

Dieser Wert stimmt der Grössenordnung nach mit den Angaben von *G. Barger*¹⁾ überein, der zur Einstellung des Gleichgewichtes bei seinen Destillationsversuchen in der Kapillare bei wässrigen Lösungen 1 Tag vorschreibt. Für einen Tropfen von 20 mg wäre allerdings die Destillationsgeschwindigkeit bei einer Konzentrationsdifferenz von 3×10^{-3} -n. nur noch sehr gering. Nach Gleichung (1) würde sie 5×10^{-3} mg pro Stunde betragen, so dass zur Erzielung eines noch weiter gehenden Konzentrationsausgleiches wohl höhere Versuchstemperaturen zu wählen wären. Die Brauchbarkeit der Methode scheint indessen durch die obigen orientierenden Versuche gegeben zu sein. Mit der Vorbereitung genauerer Versuche, welche dann auch zum Vergleich von kolloiden Lösungen dienen sollen, sind wir beschäftigt.

Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie
der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

Pflanzenfarbstoffe XXX²⁾.

Beiträge zur Kenntnis des Carotins, der Xanthophylle, des Fucoxanthins und Capsanthins

von P. Karrer, A. Helfenstein, H. Wehrli, B. Pieper und R. Morf.

(31. III. 31.)

I. *Isomere Carotine.*

Als wir vor zwei Jahren die Bearbeitung des Carotins begannen, ergab sich als eine der ersten Feststellungen, dass der Schmelzpunkt dieses Pigmentes, der von *Willstätter* seinerzeit zu 167,5° angegeben worden war, durch häufiges Umkrystallisieren bis auf 182° erhöht werden kann³⁾. Dies konnte entweder darauf beruhen, dass durch die wiederholten Reinigungsprozesse schwer abtrennbare Verunreinigungen entfernt wurden, oder aber, dass im Rohcarotin eine Mischung isomerer Formen vorliegt, die sich nur langsam zerlegen lässt.

Letztere Annahme hatte a priori mehr Wahrscheinlichkeit für sich, da bereits Carotinpräparate vom Smp. 167,5° als analytisch

¹⁾ l. c. ²⁾ XXIX. Abhandl. Helv. **14**, 435 (1931).

³⁾ P. Karrer. Über Carotinoidfarbstoffe, Z. angew. Ch. **42**, 923 (1929); H. v. Euler, P. Karrer und M. Rydholm, B. **62**, 2447 (1929).

differenzen benötigt wird. Bis die Konzentration des Tropfens z. B. auf 1,003-n. gesunken ist, würde es nach Gleichung (2) 511 Minuten, also ca. 8½ Stunden dauern.

Dieser Wert stimmt der Grössenordnung nach mit den Angaben von *G. Barger*¹⁾ überein, der zur Einstellung des Gleichgewichtes bei seinen Destillationsversuchen in der Kapillare bei wässrigen Lösungen 1 Tag vorschreibt. Für einen Tropfen von 20 mg wäre allerdings die Destillationsgeschwindigkeit bei einer Konzentrationsdifferenz von 3×10^{-3} -n. nur noch sehr gering. Nach Gleichung (1) würde sie 5×10^{-3} mg pro Stunde betragen, so dass zur Erzielung eines noch weiter gehenden Konzentrationsausgleiches wohl höhere Versuchstemperaturen zu wählen wären. Die Brauchbarkeit der Methode scheint indessen durch die obigen orientierenden Versuche gegeben zu sein. Mit der Vorbereitung genauerer Versuche, welche dann auch zum Vergleich von kolloiden Lösungen dienen sollen, sind wir beschäftigt.

Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie
der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

Pflanzenfarbstoffe XXX²⁾.

Beiträge zur Kenntnis des Carotins, der Xanthophylle, des Fucoxanthins und Capsanthins

von P. Karrer, A. Helfenstein, H. Wehrli, B. Pieper und R. Morf.

(31. III. 31.)

I. *Isomere Carotine.*

Als wir vor zwei Jahren die Bearbeitung des Carotins begannen, ergab sich als eine der ersten Feststellungen, dass der Schmelzpunkt dieses Pigmentes, der von *Willstätter* seinerzeit zu 167,5° angegeben worden war, durch häufiges Umkrystallisieren bis auf 182° erhöht werden kann³⁾. Dies konnte entweder darauf beruhen, dass durch die wiederholten Reinigungsprozesse schwer abtrennbare Verunreinigungen entfernt wurden, oder aber, dass im Rohcarotin eine Mischung isomerer Formen vorliegt, die sich nur langsam zerlegen lässt.

Letztere Annahme hatte a priori mehr Wahrscheinlichkeit für sich, da bereits Carotinpräparate vom Smp. 167,5° als analytisch

¹⁾ l. c. ²⁾ XXIX. Abhandl. Helv. 14, 435 (1931).

³⁾ P. Karrer. Über Carotinoidfarbstoffe, Z. angew. Ch. 42, 923 (1929); H. v. Euler, P. Karrer und M. Rydholm, B. 62, 2447 (1929).

rein angesehen werden dürfen, indem sie dieselben Analysenzahlen wie die hochschmelzenden Proben ergeben. Eine eingehende Prüfung hat die Richtigkeit dieser Vermutung ergeben.

Von *F. G. Kohl*¹⁾ stammt der erste Hinweis, dass Carotin optisch aktiv sei; er gibt für den Farbstoff die spezifische Drehung $-30,17^\circ$ an. Später²⁾ prüften *Zechmeister* und *Cholnoky* Perhydrocarotin auf optische Aktivität und fanden es inaktiv; diese Angabe wurde von uns ohne eigene Prüfung übernommen³⁾. Neuestens spricht *James H. C. Smith* dem Carotin⁴⁾ wieder optische Aktivität zu, und zwar findet er es linksdrehend, $[\alpha]_D^{15} = -63^\circ (\pm 17\%)$.

Durch die Darstellung von ca. 140 g Carotin aus Rüben waren wir in der Lage, eine sehr weitgehende Fraktionierung des Farbstoffes durchzuführen. Die schwerstlöslichen Fraktionen, die sich bei der Krystallisation des Pigmentes ausschieden und beim Umkrystallisieren aus Petroläther die schwerstlöslichen Spitzen bildeten, schmolzen bei ca. $181\text{--}182^\circ$ (unkorr.), die leichter löslichen tiefer, in Abstufungen bis ca. 170° .

Die leichter löslichen Anteile erwiesen sich bei Beobachtung in Chloroform- und in Schwefelkohlenstofflösung und bei Verwendung von rotem Licht (C-Linie) stark optisch aktiv, und zwar rechtsdrehend. An einer besonders spät ausgefallenen Fraktion betrug $[\alpha]_D^{18} = +136^\circ (\pm 10\%)$. Dieses Präparat wurde mit Aluminiumamalgam nach *Wüest*⁵⁾ reduziert, wobei sich ein hellgelbes Reduktionsprodukt bildet, welches eine Mischung von Dihydro-, vielleicht vermischt mit Tetrahydroderivaten, sein dürfte. Infolge der Farbaufhellung war die Polarisierung dieses Carotinderivates in stärkerer Konzentration möglich; auch hier fanden wir starke Rechtsdrehung, $[\alpha]_D = +60^\circ$.

Als wir daraufhin eine schwer lösliche Carotinfraktion vom Smp. 178° optisch prüften, liess sich bei einer Konzentration von 25 mg in 12 cm³ Schwefelkohlenstoff, die in 5 cm-Schicht noch genügend lichtdurchlässig war, keine Drehung wahrnehmen; ebenso wenig bei einem schwerst löslichen Carotinpräparat vom Smp. 181° . Ihre spezifischen Drehungen konnten demnach keineswegs höher als $\pm 20^\circ$ sein. Dass aber auch sie noch optische Aktivität besitzen, ergab die Prüfung der aus ihnen mit Aluminiumamalgam hergestellten Reduktionsprodukte. Das Hydrierungsprodukt, welches aus Carotin Smp. 178° stammte, besass $[\alpha]_D = +18^\circ$, beim Hydrierungsprodukt aus Carotin Smp. 181° war $[\alpha]_D$ noch $+13^\circ$.

Das letztere Carotinpräparat wurde daraufhin einer weiteren Fraktionierung durch Krystallisation aus Petroläther unterworfen.

¹⁾ Untersuchungen über das Carotin und seine physiologische Bedeutung in der Pflanze.

²⁾ B. **61**, 1536 (1928).

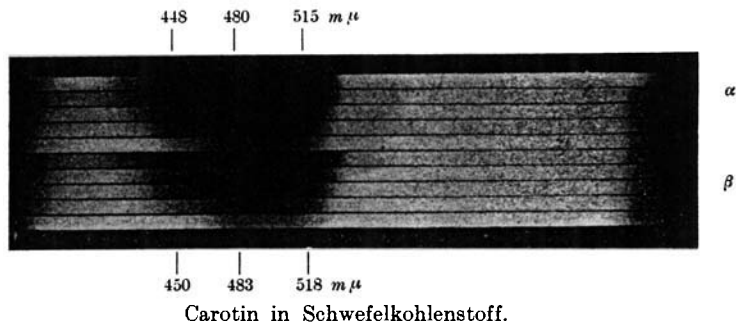
⁴⁾ J. Biol. Chem. **90**, 597 (1931).

³⁾ Helv. **12**, 1143 (1929).

⁵⁾ A. **415**, 307, 337 (1918).

Die zuletzt erhaltene, schwerst lösliche Fraktion liess nach der Reduktion mit Aluminiumamalgam noch eine optische Drehung $[\alpha]_D = +4^\circ$ erkennen. Dasselbe Carotinpräparat drehte in unreduziertem Zustand nach einer Messung von *H. v. Euler* und *H. Hellström* $[\alpha]_{6980}^{20} = +6,4^\circ$ (Chloroform).

Damit ist bewiesen, dass Carotin aus Rüben eine Mischung von Isomeren darstellt, die sich in der Löslichkeit, im Schmelzpunkt und in der optischen Aktivität unterscheiden¹⁾. Die am leichtesten löslichen Anteile drehen am stärksten, und zwar nach rechts. Die Angabe von *J. H. C. Smith* über Linksdrehung trifft für Rüben-carotin nicht zu²⁾. Bei den schwerst löslichen Fraktionen nimmt die Drehung mehr und mehr ab, so dass das reine, schwerst lösliche Isomere wahrscheinlich optisch völlig inaktiv ist. Die sehr ähnlichen physikalischen Eigenschaften der Isomeren bereiten der völligen Trennung grosse Schwierigkeiten.



Carotin in Schwefelkohlenstoff.

Die Spektren der beiden Carotin-Isomeren hat in freundlicher Weise Herr Dr. *Hellström* im Laboratorium von Herrn Prof. *H. v. Euler* aufgenommen. Die β -Carotin-Absorptionsbanden sind etwas kurzwelliger.

Beiden Herren danken wir für die Aufnahmen bestens.

Mit der optischen Aktivität einzelner Carotin-Isomere ist die symmetrische Konstitutionsformel I³⁾, welche wir kürzlich für Carotin aufstellten, nicht vereinbar. Der Bau des einen Kohlenstoffringes im Carotin ist streng bewiesen; für dasselbe Kohlenstoffgerüst im zweiten Ring sprechen alle bisherigen Ergebnisse des oxydativen Abbaues⁴⁾.

So ist es naheliegend, die Ursache der asymmetrischen Struktur der optisch aktiven Carotin-Isomere darin zu suchen, dass in ihnen die Lage der Doppelbindungen derart ist, dass asymmetrische Kohlen-

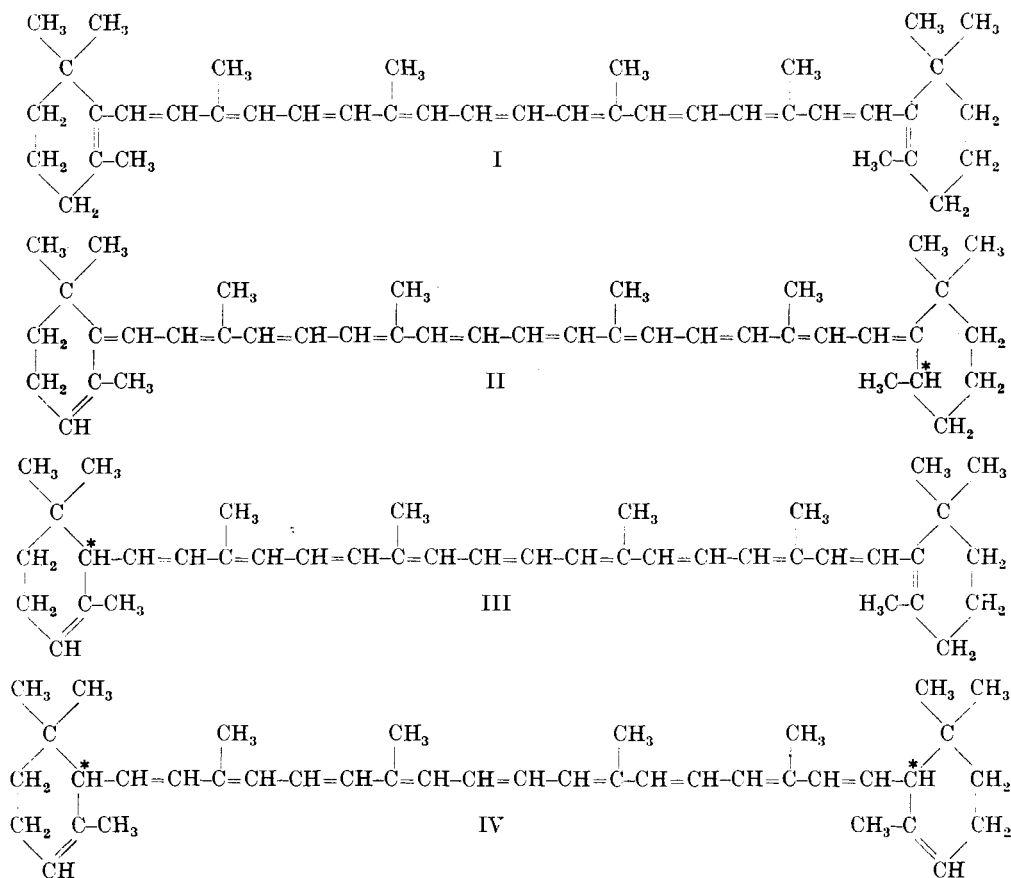
¹⁾ Dass die Drehungen von „Verunreinigungen“ der Carotinpräparate herrühren, ist bei ihrer Grösse (bis $+140^\circ$) ausgeschlossen.

²⁾ *J. Biol. Chem.* **90**, 597 (1931).

³⁾ *P. Karrer, A. Helfenstein, H. Wehrli und A. Wettstein*, *Helv.* **13**, 1088 (1930).

⁴⁾ *P. Karrer und Mitarbeiter*, *Helv.* **13**, 1088 (1930), sowie *Pummerer, Rebmann und Reindel*, *B.* **64**, 492 (1931).

stoffatome auftreten. Wie beim Ringschluss von Pseudojonon zu Jonon, oder beim Übergang von Citral in Cyclocitral α - und β -Formen mit verschiedener Lage der Doppelbindungen entstehen, kann der Ringschluss des Lycopins zu Carotin Isomere ergeben, die sich durch verschiedene Lage der Doppelbindungen im Kohlenstoffring unterscheiden. Von den zunächst in Betracht fallenden Strukturbildern I—IV besitzen, wie die Formeln erkennen lassen, II, III und IV Asymmetriezentren, während I symmetrisch gebaut ist¹⁾.



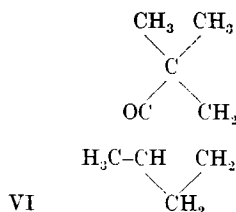
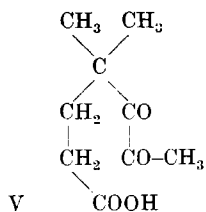
Das schwerstlösliche, am höchsten schmelzende Carotin-Isomere, welches in reinem Zustand wahrscheinlich ohne optische Aktivität ist, dürfte vielleicht Formelbild I entsprechen. Wir nennen es β -Carotin. In den leichter löslichen, hochdrehenden Carotinpräparaten können

¹⁾ In Formeln III und IV ist die Konjugation der Doppelbindungen unterbrochen. Man kann im Prinzip auch die Möglichkeit nicht ausschliessen, dass die Doppelbindungen in den Kohlenstoffringen des „asymmetrischen“ Carotins eine von der hier angegebenen verschiedene Lage einnehmen.

Verbindungen der Formeln II—IV oder Mischungen derselben vorliegen. Dieses hochdrehende Carotin mit der grösseren Löslichkeit und dem tieferen Schmelzpunkt soll bis auf weiteres die Bezeichnung α -Carotin führen. α -Carotin ist aber bisher nicht ganz frei von dem Isomeren erhalten worden.

Beim oxydativen Abbau mit Kaliumpermanganat müssen die vier Isomeren I—IV dieselben Abbauprodukte ergeben, nämlich α,α -Dimethyl-glutarsäure, α,α -Dimethyl-bernsteinsäure und Dimethyl-malonsäure; sie sind alle bei früheren Abbauprodukten von uns gefasst worden¹⁾. Die Oxydation von I und III mit Ozon sollte Geronsäure liefern, die sowohl von uns wie von *Pummerer* und Mitarbeitern bei der Ozonierung des Carotins erhalten worden ist²⁾; dagegen lassen die Formeln II, III und IV beim Ozonabbau noch weitere Bruchstücke erwarten, Verbindungen der Formeln III und IV insbesondere Isogeronsäure; diese konnte aber weder in den früheren Untersuchungen noch bei neuen Ozonisierungen, die wir an hochdrehenden Carotinfractionen vornahmen, aufgefunden werden; es bildete sich lediglich die isomere Geronsäure.

Aus einem Kohlenwasserstoff der Formel II würden bei der Ozonisation primär eine Diketosaure V und ein Trimethyl-cyclohexanon VI hervorgehen müssen.



Die Diketosaure V wird beim Verkochen des Ozonids, insbesondere bei Anwesenheit von Wasserstoffperoxyd, wahrscheinlich in 1,1-Dimethyl-glutarsäure zerfallen, wie dies bei anderen 1,2-Diketonen bekannt ist³⁾. Diese 1,1-Dimethyl-glutarsäure haben wir seinerzeit beim Ozonabbau des Carotins erhalten⁴⁾; ihre Entstehung aus der symmetrischen Carotinformel I zu erklären, ist nicht ganz leicht; zwangloser wäre ihr Auftreten auf Grund der Formel II verständlich. Ob sich das aus Formel II herleitende Trimethyl-cyclohexanon VI fassen lassen wird, oder ob der zweite Carotinring einer Modifikation bedarf, sollen weitere Versuche entscheiden. Wir sind mit der experimentellen Prüfung dieser Frage beschäftigt und möchten bitten, uns die Bearbeitung derselben noch einige Zeit zu überlassen.

¹⁾ Vgl. *Helv.* **13**, 1088 (1930). Hier auch die frühere Literatur.

²⁾ *Helv.* **13**, 1088 (1930); *B.* **64**, 492 (1931).

³⁾ Vgl. z. B. Oxydation von Diacetyl mit H_2O_2 , *Bösesen R.* **30**, 144 (1911).

⁴⁾ *Helv.* **13**, 1094 (1930).

Die Prüfung der beiden Carotinisomeren auf Vitamin-A-Wirkung hat Prof. *H. v. Euler* anfangs März begonnen; über die Resultate dieser Untersuchung wird gleichzeitig an anderer Stelle berichtet.

*J. H. C. Smith*¹⁾ hat in einer soeben erschienenen Abhandlung über Carotin einige Behauptungen aufgestellt, die nicht unwidersprochen bleiben können. Seine Annahme, dass im Carotin zwei bicyclische Ringsysteme ähnlich denjenigen des Carans und Thujans enthalten sind, steht mit den Hydrierungszahlen und oxydativ erhaltenen Abbauprodukten des Carotins im Widerspruch; sie bedarf daher keiner weiteren Widerlegung. Die von demselben Autor beschriebenen öligen bzw. flüssigen Hydrierungsprodukte „Oktadecahydro-carotin“ und „Eicosahydro-carotin“ dürften keine einheitlichen Verbindungen, sondern Mischungen verschiedener Carotinderivate sein.

Das Carotin bietet ein weiteres Beispiel für das gleichzeitige Vorkommen sehr nahe verwandter Verbindungen in derselben Pflanze. Wie es in der Gruppe der Anthocyane kaum völlig einheitliche natürlich vorkommende Individuen gibt, und es trotz der ausgezeichneten Krystallisationsfähigkeit häufig fast unmöglich ist, die aus Homologen und Isomeren bestehenden Mischungen vollständig zu trennen²⁾, so liegt auch im Rohcarotin ein Gemisch isomerer Pigmente vor, deren Komponenten wahrscheinlich durch die Anordnung der Doppelbindungen differenziert sind und deren Trennung grössten Schwierigkeiten begegnet.

II. Xanthophylle.

Die Xanthophylle, d. h. das tief schmelzende Blatt-Xanthophyll mit hoher spezifischer Drehung ($[\alpha]_D = +137$ bis $+192^\circ$)³⁾, das Lutein ($[\alpha]_D = +70^\circ$)⁴⁾ und das Zeaxanthin ($[\alpha]_D = -70^\circ$)⁵⁾ besitzen, wie wir vor einiger Zeit nachgewiesen haben⁶⁾, je zwei alkoholische Hydroxylgruppen. Mit dem Carotin stimmen sie in der Zahl der Doppelbindungen, die 11 beträgt, überein. (*Zechmeister* und *Tuzson*)⁷⁾.

Auch sonst stehen sie dem letztgenannten Pigment nahe. Wie dieses, liefern sie bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat etwa 4 Mol. Essigsäure, bei der Oxydation mit Chromtrioxyd jedoch 6⁸⁾.

¹⁾ J. Biol. Chem. **90**, 596 (1931).

²⁾ Vgl. z. B. Helv. **10**, 5, 67 (1927).

³⁾ *Zechmeister* und *Tuzson*, B. **62**, 2226 (1929).

⁴⁾ *P. Karrer* und *A. Helfenstein*, Helv. **13**, 86 (1930).

⁵⁾ Anmerk. 6, sowie *Kuhn*, *Winterstein*, *Kaufmann*, B. **63**, 1492 (1930).

⁶⁾ *P. Karrer*, *H. Wehrli* und *A. Helfenstein*, Helv. **13**, 87, 268 (1930).

⁷⁾ B. **61**, 2003 (1928).

⁸⁾ *P. Karrer*, *A. Helfenstein*, *H. Wehrli*, *A. Wettstein*, Helv. **12**, 1142 (1929); **13**, 87, 1084 (1930), sowie experimenteller Teil dieser Abhandlung. Vgl. ferner *J. H. C. Smith* und *H. A. Spoehr*, J. Biol. Ch. **86**, 755 (1930).

einerseits, *Zechmeister* und *L. v. Cholnoky*¹⁾ andererseits ist die Frage entstanden, ob das Blatt-Xanthophyll frei oder ebenfalls in veresterter Form im grünen Blatt enthalten ist. Das bisher vorliegende Versuchsmaterial erlaubte in dieser Hinsicht keine sichere Entscheidung, weil die Isolierung der gelben Blattpigmente mit einem alkalischen Verseifungsprozess verbunden wird, der die Trennung vom Chlorophyll bewirkt. Doch kann auf andere Weise gezeigt werden, dass, jedenfalls für den untersuchten Fall der Brennesselblätter, keine esterartige Xanthophyllbindung im grünen Blatt vorliegt. Wird nämlich das trockene Brennesselblättermehl im *Soxhlet*-Apparat mit tiefsiedendem Petroläther erschöpfend extrahiert, so geht von den gelben Blattfarbstoffen im wesentlichen nur Carotin, dagegen sehr wenig Xanthophyll in den Extrakt. Schliesst man nachher an die Petrolätherextraktion noch eine solche mit Äther an, so wird jetzt auch Xanthophyll vollständig ausgezogen. Da die Xanthophyllester im Gegensatz zum freien Xanthophyll von Petroläther leicht aufgenommen werden, schliesst der vorgenannte Versuch die Anwesenheit grösserer Mengen von Xanthophyllestern in den Brennesselblättern aus.

Immer noch ungenügend geklärt ist die Frage, in welchem Verhältnis das tiefer schmelzende „Blatt-Xanthophyll“ zu der höher schmelzenden Form, dem Lutein, steht. Auf die Uneinheitlichkeit des Blatt-Xanthophylls wurde zuerst von *P. Karrer*, *H. Salomon* und *H. Wehrli*²⁾ hingewiesen, die auch schon Blatt-Xanthophyllpräparate vom Smp. 187—188° (unkorr.) hergestellt haben. Zur selben Auffassung führte die Anwendung der polarimetrischen Methode zur Untersuchung der Xanthophylle durch *Zechmeister* und *Tuzson*³⁾. Besonders bemerkenswert war dabei, dass das Pigment bei Änderung des Extraktionsverfahrens aus demselben Blättermaterial mit verschieden hoher spezifischer Drehung erhalten werden konnte. Xanthophyll aus Schaf- und Kuhkot zeigte sich sowohl im Schmelzpunkt wie in der optischen Drehung mit Lutein fast identisch⁴⁾, so dass wir vor einem Jahr hervorhoben, dass letzteres eine Komponente der Xanthophylle aus grünen Blättern ist⁵⁾. Neuerdings gaben *R. Kuhn* und *A. Winterstein*⁶⁾ an, dass das Xanthophyll des Grases sowie dasjenige zahlreicher gelber Blüten in den Eigenschaften mit Lutein übereinstimmt, während z. B. aus Löwenzahn von *P. Karrer* und *H. Salomon*⁷⁾ ein Xanthophyll mit tiefem Schmelzpunkt und hoher spezifischer Drehung isoliert wurde.

¹⁾ Z. physiol. Ch. **189**, 159 (1930).

²⁾ Helv. **12**, 792 (1929).

³⁾ B. **62**, 2226 (1929).

⁴⁾ *H. Fischer*, Z. physiol. Ch. **96**, 295 (1915/16). *P. Karrer* und *A. Helfenstein*, Helv. **13**, 86 (1930).

⁶⁾ Naturwiss. **18**, 754 (1930).

⁵⁾ Helv. **13**, 87 (1930).

⁷⁾ Helv. **13**, 1063 (1930).

Es ist nicht wahrscheinlich, dass sich die Auffassung von *R. Kuhn* und *Winterstein*, das Xanthophyll gewisser grüner Pflanzen (z. B. des Grases) sei einheitlich, aufrecht erhalten lassen wird; wenn unter bestimmten Arbeitsbedingungen nur die eine Form isoliert wird, so dürfte dies vielleicht mit der Art des Extraktions- und Isolierungsverfahrens zusammenhängen. So ist es z. B. leicht, aus Brennesselblättern, aus denen *Zechmeister* und *Tuzson* bei Verwendung verschiedener Extraktionsverfahren tief schmelzende Xanthophyllpräparate (Smp. 172–174°) der spezifischen Drehung $[\alpha]_D = +137\text{--}192^\circ$ isoliert haben, unter anderen Bedingungen Präparate vom Smp. ca. 192° und $[\alpha]_D = +110\text{--}130^\circ$ zu gewinnen (vgl. experimenteller Teil). Auch die vor anderthalb Jahren von uns beschriebenen¹⁾ hochschmelzenden Xanthophyllpräparate, die aus Brennesseln und Gras stammten, zeigten bei nachträglicher polarimetrischer Untersuchung spezifische Drehungen von 90–120°.

Im Licht der neu gewonnenen Erkenntnisse über die Carotin-Isomerie sind solche verwickelte Verhältnisse bei den Xanthophyllen leichter verständlich.

Eine andere Möglichkeit zur Erklärung der wechselnden Eigenschaften der Blatt-Xanthophylle wäre die, dass während der Extraktion und Verarbeitung des Materials Umlagerung der einen Xanthophyllform in die andere eintreten kann und dass sich diese Ursache bei verschiedenartiger Aufarbeitung in verschiedener Weise auswirkt.

III. Fucoxanthin, Capsanthin.

In letzter Zeit ist es endlich auch möglich geworden, das schwer zugängliche Fucoxanthin der Braunalgen etwas eingehender zu untersuchen. Zur Herstellung des Pigmentes diente *Fucus vesiculosus*, gesammelt bei Kristineberg in den Monaten Oktober bis Dezember. Herrn Prof. *H. v. Euler* und Herrn Dr. *Gunnar Gustafson* sind wir für die Beschaffung des Materials zu grossem Dank verbunden.

Willstätter und *Page*²⁾ ermittelten für den Braunalgenfarbstoff die Bruttoformel $C_{40}H_{54}O_6$, die mitgeteilten Analysenwerte liegen allerdings zum Teil etwas von den durch die Formel geforderten ab.

Das Fucoxanthin, welches wir aus dem genannten schwedischen Algenmaterial dargestellt haben, besitzt den von *Willstätter* und *Page* angegebenen Smp. 158° (unkorr.) resp. 159–160° (korr.) und die beschriebenen Löslichkeitsverhältnisse, aber die Zusammensetzung $C_{40}H_{56}O_6$, ist also um 2 H-Atome reicher. Auf die Wahrscheinlichkeit dieser wasserstoffreicheren Formel haben wir schon früher verwiesen³⁾.

¹⁾ Helv. 12, 792 (1929).

²⁾ Helv. 13, 271 (1930).

³⁾ Z. angew. Ch. 42, 919 (1929).

Fucoxanthin ist rechtsdrehend. $[\alpha]_D^{18} = + 72,5^{\circ} (\pm 9^{\circ})$ (Chloroform).

Die nahe Verwandtschaft des Braunalgenfarbstoffes mit Carotin und Xanthophyll geht auch aus den Ergebnissen der Oxydation hervor; auch hier führt der Abbau mit Kaliumpermanganat zu 4,5 Mol. Essigsäure; ferner entsteht dabei Dimethyl-malonsäure. Während aber aus Carotin zwei weitere Dicarbonsäuren (Dimethyl-bernsteinsäure und α, α -Dimethyl-glutarsäure) erhalten werden und aus den Xanthophyllen neben Dimethyl-malonsäure wenigstens noch α, α -Dimethyl-bernsteinsäure, fehlt die letztere Verbindung unter den Abbauprodukten des Fucoxanthins vollständig. Das kann darauf zurückgeführt werden, dass die beiden Kohlenstoffringe des Fucoxanthins noch stärker als diejenigen des Xanthophylls mit Hydroxylgruppen beladen sind, wodurch die oxydative Herauslösung von Dicarbonsäuren, die mehr C-Atome als Dimethyl-malonsäure enthalten, verunmöglicht wird.

Im übrigen möchten wir uns aber bezüglich der Konstitution des Braunalgenpigmentes sehr zurückhaltend aussprechen; mehrere wichtige Punkte sind noch unklar und erfordern ein eingehenderes Studium mit grösseren Mengen Ausgangsmaterial.

So beobachteten wir an unseren Fucoxanthinpräparaten überraschenderweise nur eine Wasserstoffaufnahme von 10 Mol., während Carotin und Xanthophyll bekanntlich 11 Mol. H_2 addieren. Die Reduktionsversuche wurden zwischen solchen von Bixin und Carotin eingeschlossen, welche die richtigen Hydrierungszahlen (9 bzw. 11 Mol. H_2) ergaben. Da die hydrierten Fucoxanthinpräparate mit Tetranitromethan keine Färbung zeigten, ist es unwahrscheinlich, dass sie noch unabgesättigte Doppelbindungen enthalten; es scheint demnach, dass Fucoxanthin nur 10 Doppelbindungen besitzt.

Auch über die Natur der sechs Fucoxanthin-Sauerstoffatome ist noch nicht das letzte Wort möglich. Aus der Bestimmung der aktiven Wasserstoffatome nach *Zerewitinoff* haben wir seinerzeit gefolgert¹⁾, dass eine grössere Zahl Hydroxylgruppen im Fucoxanthin enthalten sind. *R. Kuhn* und *A. Winterstein*²⁾ sprachen, da jene Analyse etwa sechs aktive H-Atome ergeben hatte, kürzlich dem Fucoxanthin sechs Hydroxyle zu, eine Schlussfolgerung, die wir seinerzeit¹⁾ ausdrücklich ablehnten, da die Bestimmungsmethode mit relativ grossen Versuchsfehlern behaftet und insbesondere bei Polyoxyverbindungen nicht immer ganz zuverlässig ist. Auch heute muss die Frage nach der Zahl der Fucoxanthinhydroxyle noch offen gelassen werden. Neue OH-Bestimmungen nach *Zerewitinoff* am Fuco-

¹⁾ Helv. 13, 271 (1930).

²⁾ B. 64, 330 (1931).

xanthin ergaben nur 4,5 Hydroxyle. Ob diese Zahl etwas zu hoch oder etwas zu tief ist, erscheint unsicher; einerseits ist getrocknetes Fucoxantin sehr hygroskopisch, andererseits gibt es bei der *Zerewitinoff*-Bestimmung sowohl in Pyridin wie in Anisol unlösliche Niederschläge, wodurch möglicherweise zu tiefe OH-Werte gefunden werden. (Dieselbe Erscheinung zeigt Capsanthin). Das hydrierte Fucoxanthin lieferte Analysenzahlen, die nicht genau der Formel $C_{40}H_{76}O_6$ entsprachen, sondern in der Mitte zwischen $C_{40}H_{76}O_6$ und $C_{40}H_{76}O_5$ lagen und die Zahl der aktiven H-Atome war fünf¹⁾. Da für das ölige Perhydro-fucoxanthin keine gute Reinigungsmethode besteht, können die Differenzen von Verunreinigungen herrühren; es ist aber auch möglich, dass während der Hydrierung des Braunalgenfarbstoffes Sekundärprozesse eingetreten sind.

Versuche, die Zahl der Fucoxanthinhydroxyle durch Veresterung festzulegen, scheiterten daran, dass unter den angewandten Bedingungen nur wenige (etwa zwei) OH-Gruppen des Farbstoffes sowie seines Hydrierungsproduktes verestert wurden.

Nach alledem kann man heute nicht mit Sicherheit ausschliessen, dass ein bis zwei Sauerstoffatome des Fucoxanthins keinen Hydroxylcharakter haben. Es besteht auch noch die Möglichkeit, dass der Braunalgenfarbstoff nicht einheitlich ist, und neben $C_{40}H_{56}O_8$ ein sauerstoffärmeres Produkt (etwa $C_{40}H_{56}O_5$ oder $C_{40}H_{58}O_4$) enthält. *Willstätter* und *Page*²⁾ glauben ein Pigment $C_{40}H_{56}O_5$ einmal in einer Braunalge gefunden zu haben, ohne der Substanz später wieder habhaft werden zu können.

Als wichtigstes Ergebnis der bisherigen Arbeiten am Fucoxanthin glauben wir die Feststellung, dass es in die Carotinreihe gehört, ansehen zu dürfen. Dasselbe trifft nun auch für das Paprikapigment Capsanthin $C_{34}H_{48}O_3$, das *Zechmeister* entdeckt und mit *L. v. Cholnoky* untersucht hat, zu³⁾. Aus Capsanthin entsteht beim oxydativen Abbau mit Kaliumpermanganat wie aus Carotin und Xanthophyll α, α -Dimethyl-bernsteinsäure und Dimethyl-malonsäure, keine α, α -Dimethyl-glutarsäure. Der Paprikafarbstoff wird daher mindestens einen Kohlenstoffring enthalten, der mit demjenigen des Carotins bzw. Xanthophylls übereinstimmt. Sein Kohlenstoffskelett lässt sich daher vorläufig bis zu folgenden Partialformeln auflösen, wobei I der Bruttoformel $C_{34}H_{48}O_3$, II der Zusammensetzung $C_{35}H_{50}O_3$, die mindestens ebenso wahrscheinlich erscheint (7 Isoprenreste!), entspricht:

¹⁾ Diese Analysen wurden in freundlicher Weise von Hrn. Dr. *M. Furter* ausgeführt, dem wir auch an dieser Stelle dafür danken.

²⁾ A. 404, 263. (1914).

³⁾ A. 454, 54; 4. 5, 70. (1927); 465, 288 (1928); 478, 95 (1930).

stehen gelassen, wobei sich voluminöse, dunkelgrün gefärbte Produkte ausscheiden, von denen durch ein Faltenfilter abfiltriert wird; das Filter wäscht man zweimal mit etwas Äther nach. Die vereinigten Filtrate werden mit 400 cm³ konz. methylalkoholischer Kalilauge bei 36—40° verseift und hernach noch zur vollständigen Verseifung des Chlorophylls ca. 12 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit wird der verseifte Auszug nochmals durch ein Faltenfilter filtriert, wobei darauf zu achten ist, dass der Niederschlag möglichst zuletzt auf das Filter gelangt, um ein rasches Filtrieren zu ermöglichen. Das Filtrieren der verschiedenen ätherischen Lösungen hat den Vorteil, dass dadurch der grösste Teil der Stoffe, welche die lästigen Emulsionen und Suspensionen erzeugen, herausgeschafft werden, so dass später die Schichtentrennungen glatter gelingen. Das Aufarbeiten der Filtrerrückstände lohnt sich nicht, da hieraus bei Verarbeitung von 10 kg Trockensubstanz höchstens noch 10—20 mg Xanthophyll isoliert werden können. Das Filter wird wiederum mit Äther nachgewaschen und das gesamte Filtrat in einem möglichst grossen Scheidetrichter (7—10 Liter fassend) übergeführt, mit 3—4 Liter Wasser versetzt, sorgfältig durchgeschüttelt und zur Schichtentrennung (Dauer ca. 30—60 Minuten) stehen gelassen, worauf man die untere alkalische und wässrige Schicht ablässt.

Die obere ätherische Schicht besitzt nach dieser einmaligen Verseifung schon dunkelrot-gelbe Farbe, namentlich in der Durchsicht. Sie wird vorerst zur Entfernung der letzten Spuren Chlorophyll mit 50 cm³ konz. methylalkoholischer Kalilauge während 10—15 Minuten geschüttelt, durch Zusatz von 800 cm³ Wasser Schichtentrennung hervorgerufen, der wässrige Anteil abgelassen und diese Behandlungsweise je nach den Umständen noch 3—4mal wiederholt, bis die untere, wässrige Flüssigkeit nicht mehr stark grün gefärbt erscheint. Sodann wird die nunmehr klare, rotgelbe ätherische Schicht mit Wasser alkalifrei gewaschen, über wasserfreiem Glaubersalz getrocknet und der Äther verjagt. Den im Kolben verbleibenden, öligen, dunkelrotbraun gefärbten Rückstand giessen wir noch warm unter Schütteln in 2 Liter Petroläther ein, wobei sich sofort rötlich-gelbe Flocken ausscheiden, die nach 2—3stündigem Stehen abfiltriert und mit Petroläther ausgewaschen werden. Dieser Filtrerrückstand, das Roh-Xanthophyll, wird samt dem Filter neuerdings in Petroläther eingetragen und während einer Stunde unter Rückfluss ausgekocht, das Ungelöste abfiltriert und nun aus 99-proz. Methanol umkrystallisiert. Nach dem Umkrystallisieren (bei guter Kühlung im Eisschrank in 2—3 Stunden) nutschen wir dieses noch mit Sterinen verunreinigte Xanthophyll ab, waschen es mit Petroläther, kochen es wieder mit ca. 500 cm³ Petroläther während einer Stunde aus, filtrieren und krystallisieren erneut aus Methanol, worin

es jetzt bedeutend schwerer löslich ist, um. — Diese abwechselnde Behandlungsweise mit Petroläther und Methanol wird so oft wiederholt (in der Regel 4—5 mal) bis bei der Umkrystallisation der Schmelzpunkt des auskrystallisierten Xanthophylls konstant bleibt (192° unkorrt.). Die Farbe dieses Xanthophylls ist violett metallglänzend.

Aus den gesammelten Mutterlaugen lässt sich durch Abdampfen des Methanols im Vakuum und erneute Anwendung des beschriebenen Reinigungsverfahrens fast sämtliches Xanthophyll rein erhalten.

Polarisationen:

I. Krystallisation, Smp. 192°.

$$[\alpha]_C = \frac{+ 0,29 \times 9,5474}{0,5 \times 1,49 \times 0,03138} = + 118^\circ (\pm 6^\circ) \text{ (Chloroform).}$$

II. Krystallisation, Smp. 187°.

$$[\alpha]_C = \frac{+ 0,24 \times 15,3382}{0,5 \times 1,49 \times 0,03743} = + 132^\circ (\pm 6^\circ) \text{ (Chloroform).}$$

Polarisationen von Carotin und mit Aluminiumamalgam hydriertem Carotin.

I. 0,025 g schwerlösliches Carotin vom Smp. 181°, gelöst in 12,0 g CS₂, beobachtet im 0,5 dm-Rohr bei rotem Licht (C-Linie), liessen keine Drehung erkennen.

II. 0,020 g leicht lösliches Carotin vom Smp. 172°, gelöst in 12,08 g CS₂, beobachtet im 0,5 dm-Rohr, ergaben $\alpha_C = + 0,11^\circ$.

$$[\alpha]_C = \frac{+ 0,11 \times 12,08}{0,5 \times 1,29 \times 0,020} = + 103^\circ (\pm 15^\circ).$$

0,008 g Carotin vom Smp. 172° gelöst in 11,825 g CHCl₃, beobachtet im 0,5 dm-Rohr, ergaben $\alpha_{644} = + 0,07^\circ$.

$$[\alpha]_{644}^{19} = \frac{0,07 \times 11,825}{0,5 \times 1,53 \times 0,008} = + 135^\circ \text{ (Chloroform)}$$

III. 0,11 g leicht lösliches Carotin vom Smp. 172° mit Aluminiumamalgam in Äther reduziert ergaben nach der Reduktion:

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+ 0,6 \times 10}{1 \times 0,11} = + 54^\circ (\pm 2^\circ).$$

IV. 0,11 g mittelschwer lösliches Carotin vom Smp. 178°, mit Aluminiumamalgam in Äther reduziert, ergaben nach der Reduktion:

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+ 0,2 \times 10}{1 \times 0,11} = + 17^\circ (\pm 2^\circ).$$

V. 0,11 g schwer lösliches Carotin vom Smp. 180°, mit Aluminiumamalgam in Äther reduziert, ergaben nach der Reduktion:

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+ 0,11 \times 10}{1 \times 0,11} = + 10^\circ (\pm 2^\circ).$$

VI. 0,10 g weiter umkrystallisiertes, schwer lösliches Carotin vom Smp. 181°, mit Aluminiumamalgam in Äther reduziert, ergaben nach der Reduktion.

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+ 0,04 \times 10}{1 \times 0,10} = + 4^\circ (\pm 1^\circ).$$

Vereinfachte Isolierung von Fucoxanthin aus Braunalgen (Fucus vesiculosus).

15 kg lufttrockene Algen, die in einer elektrisch getriebenen Fleischhackmaschine zerkleinert worden waren, wurden mit 22 Liter 90-proz. Alkohol übergossen, und die Masse nach mehrmaligem Umrühren über Nacht stehen gelassen. Dann trennte man den Alkohol-extrakt durch Abnutschen auf Koliertuch von dem Pflanzenmehl ab. Eine zweite Extraktion des letzteren lohnt sich nicht, da der zweite Auszug nur geringe Mengen Fucoxanthin neben viel Chlorophyll enthält.

Die alkoholische Lösung wurde in zwei Portionen nacheinander in 3 Liter Petroläther gegossen, die Mischung durchgeschüttelt und hierauf mit ca. 1 Liter Wasser verdünnt. Nach vierstündigem Stehen befand sich der grösste Teil des Chlorophylls in der Petrolätherschicht, während die darunter befindliche, alkoholische Lösung rein braun gefärbt war. Zur vollständigen Abtrennung des Chlorophylls aus der alkoholischen Schicht wiederholten wir das Ausschütteln mit 3 Liter frischem Petroläther.

Nun wurde die alkoholische Lösung mit dem $1\frac{1}{2}$ fachen Volumen destillierten Wasser gut vermischt, zum Abschluss der Luft mit wenig Petroläther überschichtet und 24 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit hatte sich der grösste Teil des Fucoxanthins an der Oberfläche der Flüssigkeit als brauner Niederschlag angesammelt, und der kaum noch gefärbte unterstehende Flüssigkeitsanteil konnte abgelassen werden. Jetzt nutschten wir den Niederschlag von Roh-Fucoxanthin ab, lösten ihn in warmem Methylalkohol und fällten den Rohfarbstoff durch Zusatz des gleichen Volumens Wasser aus der Lösung wieder aus. Das Braunalgenpigment ist jetzt für die Krystallisation rein genug. Es wird in möglichst wenig siedendem Methylalkohol aufgenommen, die Lösung heiss filtriert, wobei nach dem Erkalten sich bereits ein beträchtlicher Teil des prachtvoll krystallisierten Farbstoffs ausschied. Erhebliche Anteile blieben in der Mutterlauge zurück, und werden durch Zusatz von wenig Wasser nach 12stündigem Aufbewahren im Eisschrank daraus abgeschieden. Diese letzteren Farbstoffanteile sind noch nicht rein und bedürfen weiterer Krystallisation aus absolutem Methanol.

Es ist zweckmässig, die alkoholisch-wässrigen Farbstofflösungen, aus denen sich das Pigment beim Stehen ausscheidet, zum Abschluss der Luft jeweilen mit Petroläther zu überschichten.

Die Ausbeute aus 15 kg lufttrockenen Algen betrug ca. 2 g reines Fucoxanthin.

¹⁾ Für die Ausführung dieser Analyse sind wir Herrn Dr. M. Furter zu Dank verpflichtet. Die Substanz wurde wegen ihrer grossen Hygroskopizität unter Luftabschluss eingewogen.

Das aus Methylalkohol umkrystallisierte Produkt verlor beim Trocknen im Hochvakuum bei 70° 2 Mol. CH₃OH. Nach 2½ Stunden war Gewichtskonstanz erreicht. Die Methoxylbestimmung fiel im getrockneten Präparat negativ aus; dasselbe enthielt also keinen Methylalkohol mehr.

Für die Analyse krystallisierten wir das Fucoxanthin aus einer Mischung von Äther und Petroläther um, wobei es mit dem schon von Willstätter und Page angegebenen Smp. 159—160° (korr.) herauskommt.

3,878 mg Subst. gaben 10,745 mg CO₂ und 3,15 mg H₂O

C ₄₀ H ₅₆ O ₂	Ber. C 75,90	H 8,93%
	Gef. „ 75,57	„ 9,09% ¹⁾

Oxydation von Zeaxanthin mit Kaliumpermanganat.

2,4 g Zeaxanthin wurden in 200 cm³ Eisessig suspendiert und bei Zimmertemperatur bis zur vollständigen Entfärbung ozonisiert. Ein Teil des Ozonids war als farbloser Niederschlag ausgefallen. Nach Zugabe von 100 cm³ Wasser liessen wir die Flüssigkeit zwölf Stunden bei Zimmertemperatur stehen und erwärmten sie hierauf während sechs Stunden auf 50°. Dann wurde die Lösung im Vakuum bis fast zur Trockene eingeeengt, der Rückstand mit 50 cm³ Wasser versetzt und die Flüssigkeit im Vakuum nochmals eingedampft. Die zurückbleibende Masse nahmen wir in 100 cm³ Wasser auf, neutralisierten die Lösung mit Bicarbonat, setzten allmählich 10,5 g Kaliumpermanganat und 15 g Soda hinzu und schüttelten das Reaktionsprodukt drei Tage lang. Nach dieser Zeit war noch überschüssiges Kaliumpermanganat vorhanden.

Die Bearbeitung der Reaktionslösung geschah in der gleichen Weise wie beim oxydativen Abbau des Xanthophylls¹⁾. Wie bei dem mit Xanthophyll ausgeführten Abbauversuch konnten auch bei der Oxydation des Zeaxanthins nur Dimethyl-bernsteinsäure und Dimethyl-malonsäure nachgewiesen werden. Von ersterer erhielten wir 0,3 g, von letzterer 40 mg. Dimethyl-glutarsäure entsteht bei der Oxydation von Zeaxanthin nicht; deren schwer lösliches Kupfersalz liess sich auch nicht in Spuren nachweisen.

Oxydation von Fucoxanthin mit Kaliumpermanganat.

Zum Abbau des Fucoxanthins haben wir 0,55 g Substanz mit 30 cm³ reinstem Benzol und 5 cm³ Wasser, in welchem 8 g Soda gelöst waren, übergossen, und die Lösung nach Zusatz von 6 g Kaliumpermanganat während 36 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt. Hierauf wurde der Überschuss von Permanganat und der ausgeschiedene Braunstein nach der Neutralisation mit Phosphorsäure mittelst 30-proz. Perhydrol reduziert, nachher auf etwa 30 cm³ im

¹⁾ Vgl. Helv. 13, 1094 (1930).

Vakuum eingedampft, der Rückstand durch Zugabe von Phosphorsäure stark angesäuert und mit Äther wiederholt ausgeschüttelt. Im ganzen brauchten wir für die Extraktion ca. 1 Liter Äther. Aus diesen ätherischen Extrakten zogen wir die vorhandenen Säuren durch mehrmaliges Ausschütteln mit wenigen cm^3 konz. Natriumbicarbonatlösung aus. Hierauf wurden dem Bicarbonatextrakt nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure die organischen Säuren durch Ausschütteln mit Äther erneut entzogen. Diese Ätherlösung dampfte man nach dem Trocknen mit Natriumsulfat ein. Der Rückstand war anfangs ölig, wurde aber nach wiederholtem Abdampfen mit Benzol grösstenteils krystallin. Nun wurde er mehrmals mit einigen cm^3 Benzol ausgekocht, wobei er sich nur teilweise löste. Die zurückbleibenden Krystalle bestanden aus Dimethyl-malonsäure, welche nach dem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von wenig Äther und viel Benzol rein war, und durch den Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt ($191\text{--}192^\circ$) als Dimethyl-malonsäure charakterisiert wurde. Beim Erhitzen im Glühröhrchen trat sofort der Geruch der Isobuttersäure auf.

Wenn bei der Oxydation des Fucoxanthins Dimethyl-bernsteinsäure und Dimethyl-glutarsäure entstanden wären, hätten sich diese in den Benzolextrakten finden müssen, da sie von diesem Lösungsmittel in der Hitze leicht aufgenommen werden. Wir haben daher die Benzolmutterlaugen stark konzentriert und mit Petroläther versetzt. Dabei schieden sich nur sehr wenig farblose Krystalle ab, die sich aber als Dimethyl-malonsäure erwiesen. Wir haben dann versucht, aus den Mutterlaugen die Anilidsäure der Dimethyl-bernsteinsäure herzustellen, die so ausserordentlich schwer löslich und charakteristisch ist, dass sie auch in Spuren nachgewiesen werden kann. Es ist uns jedoch nicht möglich gewesen, irgendwelche Anhaltspunkte für ihre Anwesenheit zu finden. α,α -Dimethyl-bernsteinsäure findet sich daher unter den Abbauprodukten des Fucoxanthins bestimmt nicht vor.

Die Ausbeute an Dimethyl-malonsäure war verhältnismässig hoch, gegen 0,1 g.

Bestimmung der aus Fucoxanthin, Xanthophyll und Zeaxanthin bei der Oxydation gebildeten Essigsäure.

a) Oxydation mit Permanganat.

Diese Oxydationen wurden nach der Vorschrift von Helv. 13, 1097 (1930) ausgeführt.

Fucoxanthin: Die aus 0,1360 g Substanz gebildete Essigsäure verbrauchte zur Neutralisation $9,38 \text{ cm}^3$ 0,1-n. NaOH entsprechend 4,24 Mol. Essigsäure auf 1 Mol. Fucoxanthin.

Xanthophyll: Die aus 0,1208 g Substanz gebildete Essigsäure erforderte 8,00 cm³ 0,1-n. NaOH entsprechend 3,77 Mol. Essigsäure aus 1 Mol. Xanthophyll.

Zeaxanthin: Die aus 0,1621 g Substanz erzeugte Essigsäure verbrauchte 13,0 cm³ 0,1-n. NaOH entsprechend 4,55 Mol. Essigsäure aus 1 Mol. Zeaxanthin.

b) Oxydation mit Chromtrioxyd.

Für die Ausführung der Oxydationen vergleiche Helv. 13, 1098 (1930).

Fucoxanthin: Die Oxydation in der Hitze dauerte 3½ Stunden. 0,1730 g Fucoxanthin gaben eine Essigsäuremenge, die zur Neutralisation 19,70 cm³ 0,1-n. NaOH erforderten, entsprechend 7,0 Mol. Essigsäure auf 1 Mol. Fucoxanthin.

Es ist möglich, dass der gegenüber Carotin und Xanthophyll etwas erhöhte Essigsäurewert (jene Pigmente liefern bei der Oxydation mit Chromtrioxyd 6 Mol. Essigsäure) von der Beimengung kleiner Quantitäten Isobuttersäure herrührt, die sich aus der primär gebildeten Dimethyl-malonsäure durch Kohlendioxydabspaltung gebildet haben könnte.

Hydrierung des Fucoxanthins.

0,1325 g im Hochvakuum bei 60° getrocknetes Fucoxanthin wurden in Eisessig suspendiert und nach Zusatz von Platinschwarz, das aus 0,0767 g Platinoxid durch Reduktion hergestellt worden war, hydriert. Nach 20 Minuten war die Lösung entfärbt und die Wasserstoffaufnahme wurde langsamer; nach ca. zwei Stunden kam diese vollständig zum Stillstand.

Die Absorption betrug 50,9 cm³ Wasserstoff (umgerechnet auf 0°, 760 mm), während sich zur Absättigung von 11 Doppelbindungen 51,6 cm³ berechnen.

Bei einer zweiten Reduktion gelangten 0,1685 g Fucoxanthin in analoger Weise zur Hydrierung. Auch hier diente Platinoxid als Katalysator. Die Wasserstoffaufnahme betrug 59,9 cm³ H₂ (0°, 760 mm). Zur Absättigung von 10 Doppelbindungen sind theoretisch 59,7 cm³, zur Absättigung von 11 Doppelbindungen 66,7 cm³ notwendig.

Oxydation von Capsanthin mit Kaliumpermanganat.

4,2 g Capsanthin wurden in 500 cm³ thiophenfreiem Benzol suspendiert, und diese Flüssigkeit mit einer Lösung von 58 g Kaliumpermanganat und 45 g kalz. Soda in 800 cm³ Wasser während 48 Stunden geschüttelt. Die Kaliumpermanganatlösung gibt man zweckmässig in drei Portionen innerhalb sechs Stunden hinzu. Nach der Beendigung des Schüttelns war die Reaktionslösung immer noch permanganatrot gefärbt. Sie wurde jetzt mit Phosphorsäure schwach angesäuert, hierauf die überschüssigen Manganverbindungen durch Zusatz von Wasserstoffperoxyd reduziert und die Lösung im Vakuum bis zur Sirupkonsistenz eingeeengt. Den Rückstand säuerten wir mit Phosphorsäure etwas stärker an und extrahierten ihn mit

Äther. Darauf entzog man dem ätherischen Extrakt die Säuren durch Ausschütteln mit Natriumbicarbonatlösung. Letztere wurde dann wieder angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Äthers blieben die gebildeten Säuren ölig zurück. Wir rührten den Rückstand mit 10 cm³ Benzol an und liessen über Nacht stehen, wobei eine reichliche Krystallisation einer Mischung von viel as.-Dimethyl-bernsteinsäure (0,3 g) und wenig Dimethyl-malonsäure erfolgte. Die Trennung geschah durch Krystallisation aus Benzol, wobei Dimethyl-malonsäure ungelöst zurückbleibt, während Dimethyl-bernsteinsäure in Lösung geht.

Die wiederholt umkrystallisierte as.-Dimethyl-bernsteinsäure schmolz bei 137° und ergab mit einem andern Präparat derselben Verbindung keine Schmelzpunktsdepression. Ihre Anilidsäure schmolz scharf bei 189°.

Die Dimethyl-malonsäure schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Äther-Benzol bei 190°. Mischschmelzpunkt 190°.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Untersuchungen über den Kork III

von Fritz Zetzse und Guido Sonderegger.

(31. III. 31.)

Obwohl die Konstitutionsaufklärung der durch Zerlegung des Suberins gewonnenen Korkfettsäuren schon von einer Reihe von Forschern¹⁾ angegangen ist, kennt man bisher einwandsfrei nur eine einzige Säure: die Phellonsäure = α -Oxybehensäure genau. Die für andere aus dem Säuregemisch erhaltenen Fettsäuren aufgestellten Formeln schwanken von Autor zu Autor so stark, dass sich berechnete Zweifel an der Einheitlichkeit der erhaltenen Produkte einstellen.

Unsere Untersuchungen über den Kork fortsetzend²⁾ sind wir auch an die Konstitutionsaufklärung der Korkfettsäuren gegangen. Auf Grund umfangreicher Versuche haben wir uns, wie die meisten Bearbeiter des Gebietes vor uns, ebenfalls zur alkalischen Zerlegung des Suberins entschlossen. Die Vorproben³⁾ zeigten aber, dass nur die Verwendung eines möglichst weit gereinigten Korkes ein aufarbeitbares Fettsäuregemisch gab. Als besonders störend erwiesen sich die im Kork enthaltenen Gerbstoffe und andere Verbindungen, die erst bei der Alkalieinwirkung aus dem Kork entstehen. Da

¹⁾ Vgl. hierzu die Fussnote 1), Helv. 10, 346 (1927).

²⁾ Helv. 11, 272 (1928).

³⁾ In Anlehnung an die Zerlegungsversuche am Oxydkork, Helv. 10, 352—258 (1927).

Äther. Darauf entzog man dem ätherischen Extrakt die Säuren durch Ausschütteln mit Natriumbicarbonatlösung. Letztere wurde dann wieder angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Äthers blieben die gebildeten Säuren ölig zurück. Wir rührten den Rückstand mit 10 cm³ Benzol an und liessen über Nacht stehen, wobei eine reichliche Krystallisation einer Mischung von viel as.-Dimethyl-bernsteinsäure (0,3 g) und wenig Dimethyl-malonsäure erfolgte. Die Trennung geschah durch Krystallisation aus Benzol, wobei Dimethyl-malonsäure ungelöst zurückbleibt, während Dimethyl-bernsteinsäure in Lösung geht.

Die wiederholt umkrystallisierte as.-Dimethyl-bernsteinsäure schmolz bei 137° und ergab mit einem andern Präparat derselben Verbindung keine Schmelzpunktsdepression. Ihre Anilidsäure schmolz scharf bei 189°.

Die Dimethyl-malonsäure schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Äther-Benzol bei 190°. Mischschmelzpunkt 190°.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Untersuchungen über den Kork III

von Fritz Zetzse und Guido Sonderegger.

(31. III. 31.)

Obwohl die Konstitutionsaufklärung der durch Zerlegung des Suberins gewonnenen Korkfettsäuren schon von einer Reihe von Forschern¹⁾ angegangen ist, kennt man bisher einwandsfrei nur eine einzige Säure: die Phellonsäure = α -Oxybehensäure genau. Die für andere aus dem Säuregemisch erhaltenen Fettsäuren aufgestellten Formeln schwanken von Autor zu Autor so stark, dass sich berechnete Zweifel an der Einheitlichkeit der erhaltenen Produkte einstellen.

Unsere Untersuchungen über den Kork fortsetzend²⁾ sind wir auch an die Konstitutionsaufklärung der Korkfettsäuren gegangen. Auf Grund umfangreicher Versuche haben wir uns, wie die meisten Bearbeiter des Gebietes vor uns, ebenfalls zur alkalischen Zerlegung des Suberins entschlossen. Die Vorproben³⁾ zeigten aber, dass nur die Verwendung eines möglichst weit gereinigten Korkes ein aufarbeitbares Fettsäuregemisch gab. Als besonders störend erwiesen sich die im Kork enthaltenen Gerbstoffe und andere Verbindungen, die erst bei der Alkalieinwirkung aus dem Kork entstehen. Da

¹⁾ Vgl. hierzu die Fussnote 1), Helv. 10, 346 (1927).

²⁾ Helv. 11, 272 (1928).

³⁾ In Anlehnung an die Zerlegungsversuche am Oxydkork, Helv. 10, 352—258 (1927).

eine Entfernung dieser störenden Bestandteile durch indifferente Lösungsmittel nicht möglich war, sondern nur durch alkalische Agentien erreicht werden konnte, musste ein alkalisches Agens gesucht werden, das diese Substanzen löste, ohne das Suberin zu zerlegen. Am geeignetsten erwies sich eine Natriumsulfitlösung, die selbst bei mehrtägigem Kochen, wie durch Kontrollversuche festgestellt wurde, Suberin nur wenig angreift, während z. B. Natrium- und Kaliumcarbonatlösungen sehr stark zersetzend wirken.

Durch Verwendung dieses Sulfit-Reinkorkes konnte mittelst alkoholischer Kalilauge ein schon recht hellfarbiges Fettsäuregemisch erhalten werden, doch zeigten sich bei der weiteren Aufarbeitung die oben erwähnten sauren Spaltprodukte sehr störend. Wir konnten sie ausschalten, nachdem wir erkannt hatten, dass ihre Kaliumsalze in Alkohol leicht, ihre Natriumsalze aber nahezu unlöslich sind, indem wir zur Zerlegung des Suberins alkoholische Natronlauge verwandten. Deren Verwendung bietet den weiteren Vorteil, dass sich die Phellonsäure als Natriumsalz in 0,5-proz. wässriger Kochsalzlösung fast quantitativ von den Natriumsalzen der anderen Korkfettsäuren trennen lässt.

Nach der Entfernung der Phellonsäurefraktion wurden die Fettsäuren aus ihren Natriumsalzen in Freiheit gesetzt und in alkoholischer Lösung mit Bleiacetat in zwei Fraktionen L und K zerlegt. L enthält die unlöslichen und K die löslichen Bleisalze. Aus den Bleisalzen wurden die Säuren zurückgewonnen.

Beide Fraktionen liessen sich nun durch **Entmischen** mit verschiedenen Lösungsmitteln weiter zerlegen. Am besten bewährte sich als Anfangsentmischungsmittel Benzol¹⁾. Die Entmischung tritt aber erst bei Anwendung einer — von Fall zu Fall verschieden — grossen Menge Lösungsmittel ein. In der 1—1 ½-fachen Menge Benzol z. B. ist das Fettsäuregemisch noch klar löslich und erst bei weiterem Zusatz tritt Trennung in zwei Schichten ein.

Fraktion L enthält die Phloionsäure, die vorteilhaft vor der Entmischung durch 10-proz. Alkohol herausgezogen wird.

Durch weiteres Entmischen mit Tetrachlorkohlenstoff-Ligroin haben wir aus der Fraktion L eine Corticinsäure genannte Säure isolieren können.

Aus der Fraktion K haben wir so durch Entmischen mit Benzol zwei Fraktionen K₁ und K₂ erhalten, deren Säuren nach Entfernung des Benzols mit anderen Lösungsmitteln weiter entmischt wurden. Durch Tetrachlorkohlenstoff erhielten wir aus K₁ zwei neue Fraktionen K₃ und K₄. K₃ besteht im wesentlichen aus einer dickflüssigen Säure für die wir den Namen Suberinsäure übernehmen, K₄ enthält eine bei Raumtemperatur halbfeste Säure, die wir Suberol-

¹⁾ Wenn die ungesättigten Korkfettsäuren hydriert werden sollen, dürfen für alle Operationen nur reinste Lösungsmittel verwendet werden.

säure nennen. Auch K_2 liess sich weiter entmischen und zwar durch Äther. Die dabei sich ausscheidende bräunliche, halbfeste Masse liess sich durch Chloroform, das etwas Tetrachlorkohlenstoff enthielt, in zwei neue Fraktionen K_5 und K_6 zerlegen, von denen K_6 hauptsächlich eine hochschmelzende Säure enthält, die wir Phloionolsäure nennen.

In der Phellonsäurefraktion haben wir als einen Begleiter der Phellonsäure die Eikosandicarbonsäure feststellen können.

Nur die Phloionsäure liess sich durch Umkrystallisation leicht reinigen. Für die Suberin-, Suberol-, Phloionol- und Phellonsäurefraktionen versagte diese Methode, da diese Entmischungen nur zur Anreicherung der betreffenden Säure führen.

Doch konnten wir aus diesen Anteilen die charakteristischen Säuren in reinerem Zustande erhalten, bzw. diese Fraktionen noch weiter fraktionieren, indem wir ihre Alkali-, meistens die Natriumsalze, in wässriger Lösung durch überschüssiges Alkali ausfällten. Jedes dieser Salze hat eine charakteristische Alkalikonzentration, oberhalb deren es ausgefällt wird. Wir übernehmen für diese Konzentration den aus der Seifensiederei stammenden Ausdruck: **Grenzlaugenkonzentration** (abgekürzt: G-K). Der Anwendungsbereich der G-K liegt nach unsern bisherigen Erfahrungen bei solchen Säuren, deren G-K erheblichen Abstand von einander haben, wie z. B. Suberol- und Suberinsäure. Erstere hat eine NaOH-G-K von 5%, letztere von 20%. Phloionolsäure hat eine NaOH-G-K von 3%, während ihre Begleiter eine von ca. 25% besitzen. Die höchste G-K aller Korkfettsäuren haben die gelben und gelbroten Säuren, die dem Suberin die Farbe erteilen, mit über 25—30%, sodass man mit Hilfe dieser Reinigungsmethode meistens diese farbigen Säuren abtrennen und fast farblose Fraktionen erhalten kann. Am schwersten ist nach dem Vorstehenden die Suberinsäurefraktion farblos zu erhalten. Es ist verständlich, dass in den vorliegenden Gemischen die G-K nicht immer sehr scharf ausgeprägt sind. Meistens muss man anfangs mit etwas höherer G-K arbeiten, die dadurch erhaltenen Unterfraktionen sind dann bereits reiner und erfordern bei erneuter Anwendung der G-K niedrigere Konzentrationen. Fraktionen, die mehrere Säuren mit verschiedenen G-K enthalten, lassen sich meist nicht auf diesem Wege trennen, da erstens die Fällungsgrenzen zu wenig ausgeprägt sind oder meist ganz verschwinden und zweitens die ausgeschiedenen Alkalisalze so gallertig sind, dass sie nicht filtriert werden können. So versagt diese Methode, wenn man sie auf die nicht vorher durch Lösungsmittel entmischten Fraktionen anwendet.

Diese systematische Entmischung und Reinigung der einzelnen Fraktionen zeigt nun aber bereits genügend, dass das Suberin nicht nur aus den drei Säuren: Phellon-, Phloion- und Suberinsäure besteht, sondern dass an seinem Aufbau eine recht grosse Anzahl von Säuren

beteiligt ist, von denen wir erst einen Teil genauer kennzeichnen können.

Aus unsern möglichst quantitativ durchgeführten Zerlegungen können wir erschliessen, dass der Suberingehalt verschiedener Korke Schwankungen unterworfen ist. So haben wir, Fettsäuren auf Rohkork berechnet, Werte von 28—36% gefunden. Auch der prozentuale Anteil der einzelnen Fettsäuren scheint stark zu schwanken. Da exakte analytische Angaben natürlich nicht gemacht werden können, geben wir nur die noch sichersten Werte für die Phellonsäure an. Ihr Anteil schwankt zwischen 12 und 27%. Aber auch die Anteile der löslichen und unlöslichen Bleisalzfraktionen schwanken nicht unbeträchtlich. Wahrscheinlich hängt der Elastizitätsgrad des Korkes hiermit zusammen.

Zur Trennung der Korkfettsäuren versuchten wir auch die Methylester im Hochvakuum zu destillieren. Unter 0,4 mm gingen aus einem Einsatz von 50 g aber erst bei 235° unter offenkundiger Zersetzung und anschliessender Polymerisation wenige Tropfen eines hellen Öles über. Dann unterblieb jede weitere Destillation. Dieser Befund scheint den Ergebnissen von *Scurti* und *Tommasi*¹⁾ zu widersprechen. Diese beiden Forscher haben über die Bleisalze eine Oxyölsäure erhalten, die sie durch Hydrierung in eine Oxystearinsäure übergeführt haben. Sie vermuten, dass diese Oxyölsäure, die sie Suberinsäure nannten, identisch oder isomer mit der Rizinolsäure sei. Da nun der Methylester der Rizinolsäure, ebenso wie sicher die Methylester der isomeren Säuren, sich glatt im Hochvakuum destillieren lässt, dürfen wir schliessen, dass im Kork keine derartige Säure in nennenswerter Menge enthalten ist²⁾. Aus der Originalliteratur ersahen wir aber, dass die beiden Autoren nicht Eichen-, sondern Hollunderkork: *sughero di sambuco*, verarbeitet haben. Vielleicht sind diese Unstimmigkeiten hierauf zurückzuführen. Jedenfalls zeigt unser Versuch, ebenso wie der gleichartige, den *Legg* und *Wheeler*³⁾ mit den Methylestern der Cutinfettsäuren unternahmen, dass die Siedepunkte der Korkfettsäure-ester selbst im Hochvakuum über dem Zersetzungspunkte liegen. Hieraus darf man schliessen, dass die Korkfettsäuren einer höheren C-Reihe als die üblichen Reservefettsäuren angehören, bzw. dass sie noch Bestandteile wie z. B. Oxygruppen enthalten, die selbst in der C₁₈-Reihe die Siedepunkte so erheblich heraufsetzen.

Die von *Legg* und *Wheeler*³⁾ zur Trennung der Cutinfettsäuren angewandte Kupfersalzmethode gab uns unbefriedigende Resultate.

¹⁾ G. 46, 159 (1916).

²⁾ Gegen das Vorkommen von Ricinolsäure im Kork von *Quercus Suber* spricht auch das Verhalten der trockenen Natriumsalze der gesamten Korkfettsäuren, sowie das der Natriumsalze der Fettsäuren der Fraktion K, die die Ricinolsäure enthalten müsste. beim Erhitzen, denn es wird kein Önanthol gebildet, dessen Auftreten charakteristisch für Ricinolsäure wäre.

³⁾ Soc. 127, 1412 (1925).

Nach ihren Untersuchungen besitzt das Cutin nicht so zahlreiche Bausteine wie das Suberin. Doch lässt sich hierüber noch kein abschliessender Vergleich anstellen, da wir auf Grund auch anderer Untersuchungen zu der Ansicht gekommen sind, dass der Reproduktionskork der Korkeiche ein deutlich abweichendes Verhalten vom Primärkork dieser und anderer Baumarten hat. Man darf deshalb die am Reproduktionskork erhaltenen Ergebnisse sicher vorerst nicht verallgemeinern, da er infolge eines pathologischen Eingriffs, des Schädens, entstanden ist und somit Wundkorkcharakter haben wird.

Wir beschreiben hier nun den Trennungsgang und werden in den anschliessenden Veröffentlichungen auf die Reindarstellung der bisher isolierten Korkfettsäuren eingehen.

Wir danken auch hier Herrn *M. Bähler*, der bei der Nacharbeitung manche Verbesserungen anbringen konnte.

Besonderen Dank sprechen wir der *Van t Hoff-Stiftung* aus, die uns Mittel zur Durchführung dieser Untersuchungen zur Verfügung stellte.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Sulfit-Reinkorkes.

1250 g Korkmehl wurden in einer Lösung von 600 g Natriumsulfit in 15 l Wasser 2 Stunden in einem Emailletopf gekocht und heiss kräftig abgepresst. Der Presskuchen wurde zerkleinert und nochmals mit einer Lösung von 300 g Natriumsulfit in 15 l Wasser 2 Stunden gekocht. Dann wurde der abgepresste Rückstand noch viermal mit je 15 l Wasser ausgekocht und jedesmal scharf abgepresst.

Während die Sulfitlösungen rotbraun waren, war das letzte Waschwasser ganz schwach gelb. Bei der Behandlung mit der Sulfitlauge gingen nicht nur die Gerbstoffrote, sondern auch ein Teil der Korkfette und Wachse weg. Diese schieden sich bei längerem Stehen als graugelber Niederschlag ab. Er wurde nach dem Filtrieren und Trocknen, da er durch etwas Korkmehl verunreinigt war, mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen, aus dem sich beim Einengen schwachgelbliche Krystalle der Wachsalkohole Friedelin und Cerin ausschieden.

Der abgepresste Korkrückstand wurde zur Vortrocknung, mit 7 l Alkohol zu einem dicken Brei verrührt, über Nacht stehen gelassen und abgepresst. Dann wurde er dreimal mit je 10 l Alkohol je 3 Stunden gekocht und jedesmal scharf abgepresst. Die Filtrate hinterliessen nach dem Abdestillieren des Alkohols eine schwach braungelbe, bröcklige, fettige Masse (Fraktion C).

Der Sulfit-Reinkork ist trocken von ganz schwach bräunlichgelber Farbe. Er wurde noch alkoholfleucht weiter verarbeitet.

Verseifung des Korkes.

Die Hälfte des Sulfit-Reinkorkes wurde in eine Lösung von 250 g Natriumhydroxyd in 5 l Alkohol eingetragen und 2 Stunden

am Rückflusskühler gekocht. Hierauf wurde die andere Hälfte unter Zusatz von 1 l Alkohol hinzugegeben und wieder 2 Stunden gekocht und heiss abgepresst. Der braune Rückstand wurde gut zerkleinert und nochmals mit $3\frac{1}{2}$ l Alkohol und 150 g Natriumhydroxyd 4 Stunden gekocht und abgepresst. Der Rückstand wurde nun noch dreimal mit je 2 l Alkohol ausgekocht und abgepresst. Es blieb der unverseifbare Anteil des Korkes, der nach dem Trocknen ein hartes, braunes Produkt bildete.

In die vereinigten rotgelben Filtrate wurde unter Erwärmen auf dem Wasserbade bis zur Sättigung Kohlendioxyd eingeleitet und nach dem Erhitzen zum Sieden vom ausgeschiedenen Natriumcarbonat abgesaugt. Das bräunliche Carbonat wurde noch dreimal mit Alkohol ausgekocht. Die vereinigten dunkelgelben Filtrate wurden durch Abdestillieren zuletzt im Vakuum vom Alkohol befreit. Es blieben die bräunlichen, dunkelgelben Natriumsalze der Korkfettsäuren (Fraktion H).

Das Natriumcarbonat wurde mit verdünnter Salzsäure zersetzt, wobei sich braune Flocken ausschieden, die nach dem Abfiltrieren, Auswaschen und Trocknen ein hellbraunes Pulver (Fraktion G) bildeten.

Abtrennung der Phellonsäure-Fraktion.

Die Natriumsalze wurden in 5 l heissem Wasser gelöst, mit einer heissen Lösung von 30 g Kochsalz in 1 l Wasser versetzt, filtriert und über Nacht stehen gelassen. Dann wurde das in gelben Flocken ausgeschiedene Natrium-Phellonat abgesaugt, mit 1 l einer 0,5-proz. Kochsalzlösung ausgewaschen, in einer Porzellanschale mit verdünnter Salzsäure angerührt und erwärmt, bis die ausgeschiedene Phellonsäure zusammengeschmolzen war. Sie wurde, nach dem Erkalten von der wässrigen Lösung abgetrennt, nochmals mit Wasser umgeschmolzen. So wurden 95 g Roh-Phellonsäure vom Smp. $90-91^{\circ}$ in Form einer spröden, gelblichen Masse erhalten.

Die Filtrate vom Natrium-Phellonat wurden mit reiner Salzsäure angesäuert, wobei ein sich zusammenballender, halbfester Niederschlag entstand, der in 2 l reinem Äther aufgenommen wurde. Die abgetrennte Wasserschicht wurde noch zweimal mit je 2 l Äther ausgeschüttelt.

Die vereinigten Ätherlösungen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel zuletzt im Vakuum unter Erwärmen im siedenden Wasserbade entfernt. Es blieben 255 g eines bräunlichgelben Öles, das bald halbfest wurde (Fraktion J).

Trennung über die Bleisalze.

Das Öl wurde durch Erwärmen in $1\frac{1}{2}$ l Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 200 g Bleiacetat in 1 l Alkohol versetzt. Dabei

schieden sich reichlich dunkelgelbe Bleisalze aus, die nach mehrstündigem Stehen abgesaugt und mit Alkohol gewaschen wurden. Sie wurden in einen Scheidetrichter gebracht, durch Schütteln in viel Äther verteilt und langsam mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Nach einigem Stehen wurde die klare Ätherlösung abgossen und der Trichterinhalt noch mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherlösungen wurden mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und durch Abdestillieren zuletzt im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Es blieben 85 g eines bald festwerdenden Öles von braungelber Farbe (Fraktion L).

Das im Trichter verbliebene Bleichlorid wurde abfiltriert, getrocknet und mit Alkohol ausgezogen. Nach dem Abdunsten desselben blieb wenig einer braunen Masse, die, mit 10-proz. Alkohol ausgekocht, sich bis auf ein dunkles Öl löste. Nach Zusatz von Tierkohle wurde filtriert. Im Filtrate schied sich beim Erkalten $\frac{1}{2}$ g Phloionsäure aus.

Die Filtrate der unlöslichen Bleisalze wurden durch Destillation vom Alkohol befreit. Der Rückstand wurde wie eben beschrieben in Äther eingetragen und mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers blieben 177 g eines zähflüssigen rotbraunen Öles, das nach längerem Stehen Krystalle ausschied (Fraktion K).

Entmischen der Fraktionen L und K.

1. Fraktion L

Abtrennung der Phloionsäure.

Das Säuregemisch wurde durch Erwärmen in 200 cm³ Alkohol gelöst und in 1800 cm³ heisses Wasser eingegossen, umgeschüttelt und stehen gelassen. Dabei bildete sich eine weisse Emulsion und es schied sich ein braunes Öl aus. Es wurde noch heiss filtriert. Das Öl blieb im Filter. Aus dem Filtrate schieden sich neben braunem Öl Krystalle der Phloionsäure aus, die vom Öl durch Abgiessen getrennt wurden. Dieses Öl und das Filter wurden noch fünfmal mit je 1 l 10-proz. Alkohol ausgekocht und wie beschrieben getrennt. Nach Zugabe von 5 cm³ konz. Salzsäure zu den vereinigten Filtraten schied sich die Phloionsäure schnell in weissen Flocken ab. Sie enthält aber noch immer etwas Öl. Um sie weiter zu reinigen, erwärmte man sie mit 1 l 10-proz. Alkohol bis zur Lösung der Säure, fügte Tierkohle hinzu und filtrierte. Die Tierkohle wurde noch zweimal mit je 500 cm³ 10-proz. Alkohol ausgekocht und abfiltriert. Jetzt schied sich die Phloionsäure nach Zusatz von etwas Salzsäure in farblosen Flocken aus, die abfiltriert wurden. Es wurden mit der oben aus Fraktion L erhaltenen Säure 5½ g Roh-Phloionsäure vom Smp. 121° erhalten.

Durch Auskochen der Filter und der Tierkohle mit Alkohol wurde das Öl zurückgewonnen, das nach dem Verjagen des Lösungsmittels eine braune, feste Masse bildete (Fraktion M).

Sie wurde mit 400 cm³ Reinbenzol unter schwachem Erwärmen gelöst, in einen Scheidetrichter gegeben und erkalten gelassen. Hierbei bildeten sich zwei Schichten aus: oben eine chromgelbe Lösung, unten eine dunkelbraune, ölige Flüssigkeit. Die Lösung wurde abgegossen und die verbliebene ölige Flüssigkeit noch zweimal mit je 400 cm³ Benzol durchgeschüttelt. Nachdem sich die Trennung in zwei Schichten vollzogen hatte, wurde die Lösung zu der erst erhaltenen gefügt. Diese Lösungen wurden zuletzt im Vakuum durch Destillation vom Benzol befreit. Es blieb ein goldgelber, schwach bräunlicher Rückstand, der bald krystallin erstarrte, in einer Menge von 28 g (Fraktion N).

Das obige dickflüssige Öl wurde ebenfalls im Vakuum vom Benzol befreit. Es wurden 50 g einer dunkelbraunen, bald erstarrenden Masse erhalten (Fraktion O).

Fraktion N wurde in 200 cm³ Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit Ligroin bis zur deutlichen Trübung versetzt und mehrere Tage stehen gelassen. Oben hatte sich eine dünne Schicht einer festen, gelben Substanz ausgeschieden, die von der hellgelben Lösung abgetrennt wurde. Nach dem Trocknen durch Erhitzen im Vakuum blieben 10 g einer festen dunkelgelben Masse (Fraktion N₁). Diese enthält die Corticinsäure.

Durch Abdestillieren der Tetrachlorkohlenstofflösung wurden 18 g eines ebenfalls gelben, bald erstarrenden Öles erhalten (Fraktion N₂).

2. Fraktion K.

Fraktion K, die sich bei längerem Stehen mit Krystallen durchsetzt hatte, wurde mit 400 cm³ Benzol entmischt. Die obere Schicht war chromgelb, die untere dunkelbraun. Letztere wurde abgetrennt und noch zweimal mit je 400 cm³ Benzol durchgeschüttelt und die gebildeten Schichten abgetrennt und vereinigt. Aus den oberen Schichten wurden nach Entfernen des Lösungsmittels, wie stets zuletzt im Vakuum im siedenden Wasserbade, 50 g eines gelbbraunen, dünnflüssigen Öles (Fraktion K₁), aus den unteren 112 g einer dickflüssigen, dunkelbraunen Masse (Fraktion K₂) erhalten.

Fraktion K₁ wurde mit einem l Tetrachlorkohlenstoff weiter entmischt. Aus der oberen, kleineren, rötlichen Schicht wurden 10 g eines rotbraunen nach einiger Zeit dickflüssig werdenden Öles (Fraktion K₃) erhalten, das die Suberinsäure enthält. Aus der unteren Schicht wurden 40 g eines dickflüssigen, orangefarbenen Öles gewonnen, das die Suberolsäure enthält (Fraktion K₄).

Fraktion K_2 wurde mit 2 l Äther weiter entmischt. Die obere Schicht hinterliess nach dem Entfernen des Lösungsmittels ein dickflüssiges rotbraunes Öl (Fraktion K_5).

Die untere kleinere Schicht war dunkelbraun und fast fest. Sie wurde mit einem Gemisch aus 300 cm³ Chloroform und 10 cm³ Tetrachlorkohlenstoff längere Zeit kräftig durchgeschüttelt, wobei ein fester hellbrauner Teil ungelöst blieb (Fraktion K_6), während das Lösungsmittel ein rotgelbes Öl aufnahm (Fraktion K_7). K_6 enthält die Phloionolsäure.

Weiterreinigung der Fraktionen K_3 , K_4 und K_6 mit Hilfe der Grenzlagenkonzentration.

Fraktion K_3 .

K_3 wurde in 160 cm³ 10-proz. Natronlauge unter Erwärmen gelöst und über Nacht stehen gelassen. Es hatte sich ein hellgelbes Salz ausgeschieden, das auf einem Glasfilter *Schott & Gen. 3 G 3* abgesaugt und mit 30 cm³ 10-proz. Lauge gewaschen wurde. Da nach Lösung von 12 g Natriumhydroxyd im Filtrat keine weitere Salzabscheidung erfolgte, wurde durch Lösen von weiteren 12 g Natriumhydroxyd die Konzentration auf 20% NaOH gebracht und die Lösung einige Tage im Kühlschrank bei +1° stehen gelassen. Es hatte sich ein voluminöses Salz ausgeschieden, das auf einem Glasfilter abgesaugt wurde. Das rotbraune Filtrat gab nach dem Ansäuern wenig einer braunen, schmierigen Masse. Das Salz wurde nun in 140 cm³ Wasser gelöst und durch Zugabe von 30 g NaOH ausgefällt und abgesaugt. Es war nun schwach bräunlich. Es wurde nunmehr in 100 cm³ Wasser gelöst, mit Äther ausgeschüttelt und nach Abtrennung der Ätherschicht, die beim Verdunsten einen kleinen Rückstand hinterliess, durch Zugabe und Lösen von 25 g NaOH erneut ausgefällt. Da es jetzt nur noch schwach gelblich war, wurde es nach dem Absaugen in Wasser gelöst, mit Äther überschichtet und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Aus dem Äther wurden nach dem Trocknen über Natriumsulfat 6 g eines hellgelben, dickflüssigen Öles erhalten, das auch in einer Kältemischung nicht krystallin erstarrte. Es stellte die rohe Suberinsäure dar.

Das anfänglich abgeschiedene Natriumsalz wurde in 190 cm³ Wasser gelöst und in der Lösung 10 g NaOH aufgelöst und dadurch beim Abkühlen das Salz wieder ausgefällt. Es wurde abgesaugt und mit dem aus der Fraktion K_4 erhaltenen Salze (s. w. u.), das dieselbe G-K aufwies, vereinigt. Das Filtrat wurde durch Lösen von 9 g NaOH auf ca. 10-proz. Natronlauge gebracht, wobei noch wenig eines gelben Salzes ausfiel, das nach dem Abfiltrieren mit obigem vereinigt wurde. Das Filtrat gab beim Ansäuern wenig eines dunkelgelben Öles.

Fraktion K₄.

K₄ wurde in 500 cm³ 5-proz. Natronlauge auf dem Wasserbade gelöst und solange erhitzt, bis der Geruch nach Tetrachlorkohlenstoff verschwunden war. Aus der orangeroten Lösung schieden sich beim Abkühlen reichlich gelbe Flocken aus, die abgesaugt wurden. Im Filtrate wurde die Natriumhydroxydkonzentration auf 15% gesteigert, wodurch sich bei längerem Stehen noch wenig eines gelben Salzes ausschied. Durch Ansäuern des dunkelbraunen Filtrates und Aufnehmen des ausgeschiedenen Öles mit Äther wurde nach dem Verjagen des Lösungsmittels ein braunes, dickflüssiges Öl erhalten (Fraktion K_{4/2}).

Die vereinigten schwerlöslichen Salzfraktionen wurden in 500 cm³ Wasser gelöst und ausgeäthert. Die gelbliche Ätherlösung hinterliess wenig eines gelben, pfefferartig riechenden Öles. In der wässrigen Lösung wurden nun langsam 45 g NaOH gelöst und die Lösung 2 Tage bei + 1° stehen gelassen. Die abgeschiedenen Salze wurden abgesaugt, mit 15-proz. Lauge gewaschen und unter Äther mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers blieben 25 g einer schwachgelben, salbenartigen Masse, die in Eis krystallin erstarrte und bei 25° ganz geschmolzen war. Sie enthält die Suberolsäure.

Fraktion K₆.

K₆ wurde in 200 cm³ 3-proz. Natronlauge gelöst und vorsichtig erwärmt, bis das emulgierte Chloroform entfernt war. Nun wurde die Laugenstärke auf 10% erhöht und die Lösung über Nacht bei 0° aufbewahrt. Es hatte sich ein hellgelbes Natriumsalz ausgeschieden, das abgesaugt wurde. Im Filtrate fiel erst durch Erhöhen der Laugenkonzentration auf 25% ein kleiner, brauner Niederschlag aus; wir versuchten vergeblich, ihn durch Umkrystallisation und über die Magnesium-, Zink- und Calciumsalze zu reinigen. Die obigen Natriumsalze wurden in 150 cm³ Wasser gelöst und durch Zugabe von 7 g NaOH wieder ausgefällt. Nach einigem Stehen bei 0° schieden sich so feine, farblose, perlmutterglänzende Krystalle aus, die abfiltriert wurden. Mit verdünnter Salzsäure wurde daraus die freie Säure gewonnen, die nach dem Auswaschen und Trocknen 6,2 g wog und bei 99—100° schmolz. Aus dem Filtrate des Natriumsalzes dieser Phloionolsäure wurde nach Steigerung der Konzentration auf 10% NaOH noch etwas gelbes Salz ausgeschieden, das noch ½ g einer unreineren Phloionolsäure vom Smp. 85° gab.

Bern, Institut für organische Chemie.

Untersuchungen über den Kork IV. Phellonsäure und Eikosan-dicarbonsäure

von Fritz Zetzse und Moritz Bähler.

(31. III. 31.)

Die aus dem Korkfettsäurengemisch so leicht abtrennbare Roh-phellonsäure konnte nur durch häufiges, verlustreiches Umkrystallisieren von den bisherigen Bearbeitern des Gebietes gereinigt werden. Es sind kleine Mengen eines gelben sauren Farbstoffes, der hartnäckig mit der Säure vergesellschaftet bleibt, und ein Teil anderer Korkfettsäuren, die ähnliche Löslichkeitseigenschaften haben, die die Gewinnung reiner Phellonsäure sehr erschweren.

Obwohl die Konstitution der Phellonsäure als α -Oxybehensäure sicher gestellt ist¹⁾, haben wir uns mit der Phellonsäurefraktion erneut beschäftigt, da sie uns in grösseren Mengen nach der vorstehend²⁾ beschriebenen Methode leicht schon verhältnismässig rein — Smp. 90—91° statt 96° — zur Verfügung stand, und da wir über die Natur ihrer Begleiter unterrichtet sein wollten.

Am leichtesten gelang die Entfernung des gelben Farbstoffs durch Erhitzen des Kalium- oder Natriumsalzes der Phellonsäure mit den entsprechenden, hochkonzentrierten Laugen, wobei wohl durch eine Art Alkalischesmelze der Farbstoff in kurzer Zeit zerstört wird, wenn, wie durch Verwendung von Laugen steigender Konzentration festgestellt wurde, mindestens 20-proz. Laugen verwendet werden.

Die weitere Reinigung erfolgte durch Umkrystallisation des Kaliumphellonates aus einem Gemisch von Alkohol-Benzol 3:1, aus dem sich beim Erkalten das Salz schön krystallin abschied. Da selbst durch öfteres Umkrystallisieren aus diesem Lösungsmittel der Schmelzpunkt der aus dem Salze erhaltenen Säure nicht über 93° gebracht werden konnte, wurde das Kaliumsalz nunmehr aus Eisessig umkrystallisiert, wodurch der Schmelzpunkt auf 94—95° stieg. Die freie Säure wurde darauf zweimal aus Chloroform umkrystallisiert und gab dann den Smp. 96°. Die Ausbeute beträgt ungefähr 50—60% der Roh-Phellonsäure.

Während wir über die durch Eisessig entfernbaren Begleiter noch nicht abschliessend berichten können, sind abschliessende Angaben über einen durch Alkohol-Benzol entfernbaren Begleiter möglich. Aus dem kleinen in diesem Lösungsmittelgemisch unlöslichen Anteil des rohen Kaliumphellonates konnten wir eine neue

¹⁾ Scurti und Tommasi, G. 46, 159 (1916) und Zorga Zega, Diss. Zürich (1924).

²⁾ diese Helv. 14, 632 (1931).

Korkfettsäure ebenfalls der C_{22} -Reihe isolieren. Sie erwies sich als identisch mit der erstmalig von *Fairweather*¹⁾ synthetisch erhaltenen n-Eikosan-dicarbonsäure: $\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_{18} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$. Ihr Anteil macht ca. $2\frac{1}{2}$ —3% der Phellonsäurefraktion, ca. 1% der Gesamtkorkfettsäuren und ca. 0,3% des Rohkorkes aus. Im Naturreiche war sie bisher nicht gefunden.

Experimenteller Teil.

Reindarstellung der Phellonsäure.

100 g Phellonsäure vom Smp. 89 — 90° ²⁾ wurden mit 300 cm³ 35-proz. Kalilauge in einer Porzellanschale 10 Minuten im Sieden erhalten. Das anfänglich gelbe Kaliumsalz wird nach kurzem Kochen schwach bräunlich, während die Lauge gelblich wird. Nach dem Erkalten wurde das körnige Salz durch ein Glasfilter abgesaugt und die Operation wiederholt. Die gelben Filtrate schieden beim Ansäuern nun wenig eines braunen, klebrigen Produktes aus. Das scharf abgepresste Salz wurde, auf Ton ausgebreitet, im Trockenschrank bei 100° getrocknet und dreimal mit je 1 l Alkohol-Benzol 3 : 1 zum grössten Teil durch längeres Kochen in Lösung gebracht und jedesmal heiss filtriert. Beim Abkühlen schied sich das Kaliumphellonat in weissen, körnigen Krystalldrusen aus, die abgesaugt wurden. Das Filtrat wurde eingedampft. Der Rückstand, mit verdünnter Salzsäure behandelt, filtriert, ausgewaschen und getrocknet, ergab 19 g, die nochmals ins Kaliumsalz verwandelt und aus Alkohol-Benzol umkrystallisiert, einige Gramm Kaliumphellonat gaben, während aus der Mutterlauge neben halbfesten Säuren bei Verwendung nicht gründlich mit Alkohol extrahierten Korkes die Wachsalkohole Friedelin und Cerin isoliert werden konnten.

Das erhaltene Kaliumphellonat (77 g) wurde zur weiteren Reinigung aus 500 cm³ Eisessig umkrystallisiert, abgesaugt und mit Eisessig gewaschen. Das Filtrat war gelblich und enthielt halbfeste Säuren. Das nunmehr farblose Salz wurde durch verdünnte Salzsäure unter Erwärmen zersetzt, die gebildete Phellonsäure ausgewaschen und getrocknet. Sie wurde nun zweimal aus Chloroform umkrystallisiert. Es wurden 52 g vom Smp. 96° erhalten.

3.317 mg Subst.	gaben 8,98 mg CO_2	und 3,70 mg H_2O
$\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{O}_2$	Ber. C 74,08	H 12,45%
	Gef. „ 73,84	„ 12,48%

Acetyl-phellonsäure.

1 Teil Phellonsäure wurde mit 6 Teilen Essigsäure-anhydrid 8 Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt und in Wasser ein-

¹⁾ Proc. Roy. Soc. Edinburgh **45**, 283 (1926).

²⁾ Es wurde vollständig nach dieser Vorschrift nur eine Phellonsäurefraktion aufgearbeitet, die nicht aus der in der vorstehenden Arbeit verwandten Menge Korkmehl stammte.

getragen. Nach längerem Stehen war das anfangs ölige Produkt fest geworden. Es wurde nach dem Trocknen aus Alkohol umkrystallisiert, aus dem es in farblosen, zu kleinen Schüppchen verflochtenen Nadeln vom Smp. 79° erhalten wurde.

3,620 mg Subst. gaben 9,57 mg CO_2 und 3,80 mg H_2O

$\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{O}_4$	Ber C 72,30	H 11,64%
	Gef. „ 72,50	„ 11,51%

Eikosan-dicarbonsäure.

Der vorher erwähnte in Alkohol-Benzol unlösliche Anteil des rohen Kaliumphellonates wurde mit verdünnter Salzsäure erwärmt, das ungelöst Bleibende abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Es blieben 4 g einer braunen, harten Masse. Sie wurde erst aus Chloroform, dann aus Alkohol unter Zusatz von Entfärbungskohle umkrystallisiert, wodurch farblose, feine, teilweise verfilzte Nadeln vom Smp. 121° erhalten wurden. Aus Äther, Essigsäure, Aceton, Methanol, Essigester, Isopropylalkohol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert änderte sich der Schmelzpunkt nicht. Da die Analysenwerte aber auf die Eikosan-dicarbonsäure hinwiesen, ohne dass deren in der Literatur¹⁾ angegebener Schmelzpunkt von 123 — 124° durch Umkrystallisation der freien Säure erreicht werden konnte, musste unsere Säure hartnäckig verunreinigt sein. Da als Verunreinigung vor allem Phellonsäure in Betracht kam, die nahezu gleiche Löslichkeitseigenschaften aufweist, so reinigten wir die Säure nochmals über das Kaliumsalz. Hierzu wurde sie in Alkohol gelöst, einige Stücke festen Kaliumhydroxyds hinzugefügt und nach dessen Lösung zu dem teilweise bereits ausgeschiedenen Kaliumsalze ein Drittel des angewandten Alkoholvolumens Benzol gefügt und 1 Stunde am Rückflusskühler gekocht. Nach kurzem Stehen wurde vom ungelösten Salze abgesehen und dieses noch zweimal mit dem Lösungsmittelgemisch ausgekocht. Es wurde nun abfiltriert und getrocknet. Als nunmehr aus dem Kaliumsalz die Säure gewonnen war, hatte sie nach einmaligem Umkrystallisieren aus Essigester den Smp. $123,5$ bis $124,5^{\circ}$. Die Ausbeute betrug 2,5 g. Die Säure krystallisiert in länglichen Tafeln.

4,531 mg Subst. gaben 11,85 mg CO_2 und 4,53 mg H_2O

$\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_4$	Ber. C 71,30	H 11,42%
	Gef. „ 71,35	„ 11,20%

Eikosan-dicarbonsäure-dimethyl-ester.

0,5 g reine Säure wurde in Methanol gelöst und in der Siedehitze 1 Stunde lang trockner Chlorwasserstoff eingeleitet. Beim Erkalten schied sich der Ester fein krystallin aus. Er wurde abfiltriert und mehrmals aus Methanol umkrystallisiert, wodurch sich

¹⁾ D. A. Fairweather l. c. und Ruzicka u. Mitarbeiter, Helv. 11, 1178 (1928).

sein Schmelzpunkt von 72° nicht mehr änderte¹⁾. Der Ester bildet feine, farblose, breite Tafeln.

5,062 mg Subst. gaben 13,39 mg CO ₂ und 5,17 mg H ₂ O			
3,038 mg Subst. gaben 3,485 mg AgJ			
C ₂₄ H ₄₆ O ₄	Ber. C 72,30	H 11,64	CH ₃ O 15,56%
	Gef. „ 72,16	„ 11,43	„ 15,14%
0,0392 g Subst. gelöst in 0,1390 g Campher gaben $\Delta = 28,5^\circ$			
	Ber. Mol.-Gew. 398,5	Gef. Mol.-Gew. 396	

Bern, Institut für organische Chemie.

Höhere Terpenverbindungen L²⁾. Zur Kenntnis des Sclareols

von L. Ruzicka und M. M. Janot.

(1. IV. 31.)

Nach Y. Volmar und A. Jermstad³⁾ bestehen 42% des aus den Blättern von *Salvia sclarea* L. durch Extraktion mit flüchtigen Lösungsmitteln erhaltenen Öls aus einer bei 104—105° schmelzenden krystallinischen Verbindung, die Sclareol benannt wurde und der auf Grund der Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen die Formel C₃₄H₆₃O₃⁴⁾ (Ber. für C₃₄H₆₂O₃ C 78,77, H 11,97%) zuerteilt wurde. Die Verbindung gab kein Oxim, wird von Säuren nicht hydrolysiert, ist gegen schmelzendes Alkali beständig, enthält kein Methoxyl und lässt sich nur schwer acetylieren. Aus dem Verbrauch von 2 Mol. Brom schlossen die Autoren auf die Anwesenheit von zwei Doppelbindungen. Bei der Oxydation mit Permanganat in Acetonlösung erhielten sie neben einem bei 97° schmelzenden, an der Luft rasch verharzenden neutralen Körper C₁₇H₃₀O₂ eine Säure C₁₉H₃₆O₄⁵⁾ vom Smp. 160°. Die Oxydation mit Chromsäure lieferte ihnen einen neutralen Körper vom Smp. 125° der Zusammensetzung C₁₈H₃₀O₂.

M. M. Janot⁶⁾, der sich gleichzeitig mit der Untersuchung des Sclareols beschäftigte, fand anfangs Analysenwerte, die der Formel C₁₇H₃₀O₂ (Ber. C 76,7, 11,3%) entsprachen. Spätere⁷⁾ Wiederholungen der Analysen stimmten dagegen gut auf die Formel C₂₀H₃₆O₂ (Ber. C 77,85, H 11,76%). Bei der katalytischen Hydrierung des Sclareols in Gegenwart von kolloidem Palladium wurde 1 Mol. Wasserstoff aufgenommen unter Bildung des Dihydro-sclareols, dessen Analysenwerte der Formel C₂₀H₃₈O₂ entsprachen. Danach könnte das Sclareol eine Diterpenverbindung darstellen.

¹⁾ Ruzicka u. Mitarbeiter geben Helv. 11, 684 (1928) für den Ester den Smp. 68—70° an.

²⁾ XLIX. Mitt. Helv. 14, 570 (1931).

³⁾ C. r. 186, 517, 783 (1928).

⁴⁾ Da diese Formel dem Gesetz der geraden Atomzahl widerspricht, haben wir die berechneten Werte von C₃₄H₆₂O₃ angegeben.

⁵⁾ Den dafür von den Autoren vorgeschlagenen Namen „Sclareolsäure“ (acide sclaréolique) wollen wir fallen lassen, da es uns wirklich überflüssig scheint, jedem Abbauprodukt eines Naturkörpers gleich einen Namen zu geben.

⁶⁾ C. r. 191, 847 (1930).

⁷⁾ Vgl. C. r. von 1931.

sein Schmelzpunkt von 72° nicht mehr änderte¹⁾. Der Ester bildet feine, farblose, breite Tafeln.

5,062 mg Subst. gaben 13,39 mg CO ₂ und 5,17 mg H ₂ O			
3,038 mg Subst. gaben 3,485 mg AgJ			
C ₂₄ H ₄₆ O ₄	Ber. C 72,30	H 11,64	CH ₃ O 15,56%
	Gef. „ 72,16	„ 11,43	„ 15,14%
0,0392 g Subst. gelöst in 0,1390 g Campher gaben $\Delta = 28,5^\circ$			
	Ber. Mol.-Gew. 398,5	Gef. Mol.-Gew. 396	

Bern, Institut für organische Chemie.

Höhere Terpenverbindungen L²⁾. Zur Kenntnis des Sclareols

von L. Ruzicka und M. M. Janot.

(1. IV. 31.)

Nach Y. Volmar und A. Jermstad³⁾ bestehen 42% des aus den Blättern von *Salvia sclarea* L. durch Extraktion mit flüchtigen Lösungsmitteln erhaltenen Öls aus einer bei 104—105° schmelzenden krystallinischen Verbindung, die Sclareol benannt wurde und der auf Grund der Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen die Formel C₃₄H₆₃O₃⁴⁾ (Ber. für C₃₄H₆₂O₃ C 78,77, H 11,97%) zuerteilt wurde. Die Verbindung gab kein Oxim, wird von Säuren nicht hydrolysiert, ist gegen schmelzendes Alkali beständig, enthält kein Methoxyl und lässt sich nur schwer acetylieren. Aus dem Verbrauch von 2 Mol. Brom schlossen die Autoren auf die Anwesenheit von zwei Doppelbindungen. Bei der Oxydation mit Permanganat in Acetonlösung erhielten sie neben einem bei 97° schmelzenden, an der Luft rasch verharzenden neutralen Körper C₁₇H₃₀O₂ eine Säure C₁₉H₃₆O₄⁵⁾ vom Smp. 160°. Die Oxydation mit Chromsäure lieferte ihnen einen neutralen Körper vom Smp. 125° der Zusammensetzung C₁₈H₃₀O₂.

M. M. Janot⁶⁾, der sich gleichzeitig mit der Untersuchung des Sclareols beschäftigte, fand anfangs Analysenwerte, die der Formel C₁₇H₃₀O₂ (Ber. C 76,7, 11,3%) entsprachen. Spätere⁷⁾ Wiederholungen der Analysen stimmten dagegen gut auf die Formel C₂₀H₃₆O₂ (Ber. C 77,85, H 11,76%). Bei der katalytischen Hydrierung des Sclareols in Gegenwart von kolloidem Palladium wurde 1 Mol. Wasserstoff aufgenommen unter Bildung des Dihydro-sclareols, dessen Analysenwerte der Formel C₂₀H₃₈O₂ entsprachen. Danach könnte das Sclareol eine Diterpenverbindung darstellen.

¹⁾ Ruzicka u. Mitarbeiter geben Helv. 11, 684 (1928) für den Ester den Smp. 68—70° an.

²⁾ XLIX. Mitt. Helv. 14, 570 (1931).

³⁾ C. r. 186, 517, 783 (1928).

⁴⁾ Da diese Formel dem Gesetz der geraden Atomzahl widerspricht, haben wir die berechneten Werte von C₃₄H₆₂O₃ angegeben.

⁵⁾ Den dafür von den Autoren vorgeschlagenen Namen „Sclareolsäure“ (acide sclaréolique) wollen wir fallen lassen, da es uns wirklich überflüssig scheint, jedem Abbauprodukt eines Naturkörpers gleich einen Namen zu geben.

⁶⁾ C. r. 191, 847 (1930).

⁷⁾ Vgl. C. r. von 1931.

Wir haben uns entschlossen, die Untersuchung des Sclareols gemeinsam fortzusetzen. Die von reinstem Sclareol durchgeführten Mikroanalysen stimmten gut auf die Formel $C_{20}H_{36}O_2$. Die katalytische Hydrierung des Sclareols in Gegenwart von Platinschwarz lieferte das gleiche Dihydroprodukt, das schon mit kolloidem Palladium erhalten war. Die Analysen stimmten wieder auf die zu erwartende Formel. Sowohl Sclareol wie auch sein Hydrierungsprodukt lieferten nach *Zerewitinoff* genau auf 2 Atome aktiven Wasserstoff stimmende Werte, wonach anzunehmen ist, dass hier Dioxyverbindungen vorliegen, und zwar entsprechend dem schlechten Verlauf der Veresterungsversuche mit wohl tertiär gebundenen Hydroxylgruppen. Das Verhalten des Sclareols gegen wasserabspaltende Mittel stimmt mit dieser Annahme überein. So erhielt man beim Erhitzen mit Naphtalin- β -sulfosäure den unter Eliminierung von 2 Mol. Wasser entstandenen Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{32}$, dessen Molekularrefraktion für 3 Doppelbindungen ein $EM_D = -0,44$ ergibt. Beim Erhitzen des Kohlenwasserstoffes mit Ameisensäure steigt die Dichte, und die Lichtbrechung nimmt ab, so dass die Molekularrefraktion auf einen Wert sinkt, der für 2 Doppelbindungen ein $EM_D = +0,23$ aufweist.

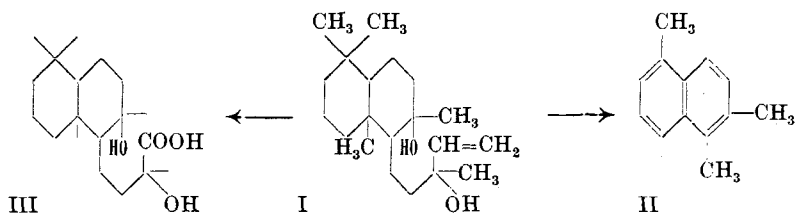
Man kann daraus wohl entnehmen, dass die Behandlung mit Naphtalin- β -sulfosäure zunächst einen 3 Doppelbindungen enthaltenden Kohlenwasserstoff liefert, der dann bei weiterer Einwirkung von starker Säuren unter Bildung eines neuen Ringes in ein nur zweifach ungesättigtes Isomeres übergeht. Es ist der beobachteten Molekularrefraktion nach möglich, dass diese Cyclisierung schon teilweise beim Erhitzen mit Naphtalin- β -sulfosäure stattgefunden hatte und dann beim Erhitzen mit Ameisensäure vervollständigt wurde.

Nach diesen Eigenschaften müsste das Sclareol ein bicyclisches einfach ungesättigtes Dioxyderivat eines Diterpens sein, und zwar, wenn man einen Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{32}$ als ein normales Diterpen betrachtet, wäre Sclareol das Dihydrat eines solchen.

Die Behandlung des Sclareols mit Selen nach *Diels* ergab ein Gemisch von Dehydrierungsprodukten, worunter das 1,5,6-Trimethylnaphtalin(II) sicher identifiziert werden konnte. Es ist dies der gleiche Naphtalinkohlenwasserstoff, der aus dem Tetracyclo-squalen und der Agathen-disäure¹⁾ erhalten wurde, wonach also die Möglichkeit besteht, dass letztere Harzsäure, die auch eine bicyclische Diterpenverbindung vorstellt, das gleiche Kohlenstoffgerüst besitzt wie das Sclareol, worüber aber erst eine genauere Untersuchung endgültigen Aufschluss geben wird.

Zur besseren Veranschaulichung der besprochenen Eigenschaften des Sclareols wollen wir Formel I als vorläufigen hypothetischen Ausdruck benützen, die auch mit den bisherigen Abbauresultaten im Einklang steht.

¹⁾ Helv. 13, 1402 (1930).



Bei der Oxydation des Sclareols mit Permanganat in Acetonlösung erhielten wir die von *Volmar* und *Jermstad* beschriebene Säure, die einen Schmelzpunkt von 153—154° (nicht korr.) aufwies und deren Analysenresultate auf eine um 2 H-Atome ärmere Formel, nämlich $C_{19}H_{34}O_4$ stimmte. Die Titration und eine Bestimmung nach *Zerewitinoff* zeigen, dass es sich um eine Dioxy-carbonsäure handelt. Beim Spalten des Sclareol-ozonids entsteht in grösserer Menge Formaldehyd. Diese beiden Abbauresultate machen es sicher, dass im Sclareol eine endständige Gruppe $CH=CH_2$ enthalten ist. Der Säure $C_{19}H_{34}O_4$ käme dann die hypothetische Formel III zu.

Bei der Oxydation des Sclareols mit Chromtrioxyd erhielten wir einen Körper vom gleichen Schmelzpunkt wie *Volmar* und *Jermstad*, der aber auf die Formel $C_{16}H_{26}O_2$ stimmende Analysenwerte ergibt. Die Natur dieses bei der Titration neutralen Körpers ist noch nicht aufgeklärt, da er merkwürdigerweise beim Behandeln mit alkoholischer Lauge bei Zimmertemperatur oder in der Siedehitze mehr Alkali verbraucht, als seinem Äquivalentgewichte entspricht, und umgekehrt wieder bei der Mikro-*Zerewitinoff*-Bestimmung fast 2 Mol. Methan entwickelt.

Experimenteller Teil.

Sclareol.

Die durch fraktionierte Destillation des ätherischen Öls der *Salvia sclarea* erhaltene Hauptfraktion vom Sdp. etwa 150—180° (0,5 mm) erstarrt vollständig und wurde durch Umkrystallisieren aus Petroläther gereinigt. Es wird so entsprechend den Angaben von *Volmar* und *Jermstad* ein bei 105,5—106° (korr.) schmelzendes, in Form von Nadelchen krystallisierendes Produkt erhalten, das bei 163—165° (0,25 mm) siedet.

3,800 mg Subst.	gaben 10,85 mg CO_2 und 3,955 mg H_2O
3,668 mg Subst.	gaben 10,45 mg CO_2 und 3,895 mg H_2O
12,338 mg Subst.	gaben 1,94 cm ³ CH_4 (0°, 760 mm)
10,571 mg Subst.	gaben 1,62 cm ³ CH_4 (0°, 760 mm)
$C_{20}H_{36}O_2$	Ber. C 77,85 H 11,76%
	Gef. „ 77,87; 77,70 „ 11,65; 11,88%

Die beiden Mikro-*Zerewitinoff*-Bestimmungen entsprechen 2,15 und 2,10 aktiven Wasserstoffatomen.

Katalytische Hydrierung des Sclareols.

5 g Sclareol wurden in 70 cm³ Essigester mit 0,1 g Platinschwarz bei Zimmertemperatur hydriert, wobei in einigen Stunden die für

1 Mol. berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen war. Schon während der Operation beginnt sich das Hydrierungsprodukt abzuscheiden. Das Dihydro-sclareol schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Essigester bei 114—115°.

3,569 mg Subst. gaben 10,11 mg CO ₂ und 3,86 mg H ₂ O		
12,293 mg Subst. gaben 1,80 cm ³ CH ₄ (0°, 760 mm)		
C ₂₀ H ₃₃ O ₂	Ber. C 77,34	H 12,34%
	Gef. „ 77,26	„ 12,11%

Die Mikro-Zerewitinoff-Bestimmung entspricht 2,01 Atomen aktiven Wasserstoffs.

Wasserabspaltung aus Sclareol.

20 g Sclareol wurden mit 0,4 g trockener Naphtalin-β-sulfosäure im Ölbad von 140° im Kohlendioxidstrom erhitzt, wobei ziemlich rasch Wasserabspaltung eintritt. Nachdem die Reaktion nachgelassen hat, wird die Temperatur des Ölbad bis auf 190° gesteigert. Das Reaktionsprodukt wurde in Äther aufgenommen und mit Soda-lösung gewaschen. Bei der Destillation erhielt man 11 g eines farblosen bei etwa 120—135° (0,2 mm) siedenden Öls, während 6,5 g als Destillationsrückstand zurückblieben. Das übergegangene Öl ist nach seinen Analysenwerten (Gef. C 87,7 und H 12,0%) schon fast reiner Kohlenwasserstoff und wurde durch zweimalige Destillation über Natrium gereinigt, wonach man 8 g vom Sdp. 125—128° (0,2 mm) erhielt. Die Daten des so erhaltenen Sclarens waren:

d ₄ ¹⁷ = 0,9388, n _D ¹⁷ = 1,5217, M _D Ber. für C ₂₀ H ₃₂ $\sqrt{3}$ = 88,76, Gef. = 88,32, α _D = -14°		
3,188 mg Subst. gaben 10,31 mg CO ₂ und 3,42 mg H ₂ O		
C ₂₀ H ₃₂	Ber. C 88,15	H 11,85%
	Gef. „ 88,20	„ 12,01%

Erhitzen mit Ameisensäure. 5 g des oben erhaltenen Kohlenwasserstoffs wurden mit der doppelten Menge 100-proz. Ameisensäure 4 Stunden im Ölbad auf 120° erhitzt. Bei der Destillation des von der Ameisensäure befreiten Produkts erhielt man 2,1 g vom Sdp. 118—122° (0,1 mm) und 2,5 g vom Sdp. 122—125°. Die tiefer siedende Fraktion gab folgende Daten:

d ₄ ¹⁸ = 0,9462, n _D ¹⁶ = 1,5190, M _D Ber. für C ₂₀ H ₃₂ $\sqrt{2}$ = 87,03, Gef. = 87,26		
2,894 mg Subst. gaben 9,365 mg CO ₂ und 3,98 mg H ₂ O		
C ₂₀ H ₃₂	Ber. C 88,15	H 11,85%
	Gef. „ 88,26	„ 11,91%

Die höher siedende Fraktion könnte der Molekularrefraktion nach noch etwas des Ausgangskohlenwasserstoffs enthalten.

Dehydrierung des Sclareols mit Selen.

10 g Sclareol wurden mit 12 g Selen dehydriert, wobei man auf dem Kolben ein Steigrohr von etwa 1 m Länge anbrachte. Das Gemisch wurde 35 Stunden von 250—360° erhitzt. Das mit Äther ausgezogene Reaktionsprodukt wurde bei 12 mm zweimal

destilliert, wonach man folgende Fraktionen erhielt, die schwach gefärbte Öle darstellen:

1) —135°, 0,2 g, 2) 135—145°, 0,6 g, 3) 145—170°, 0,7 g, 4) 170—190°, 0,6 g

Aus den ersten drei Fraktionen wurde gesondert das Pikrat hergestellt. Durch fraktionierte Krystallisation konnte überall das Pikrat des 1,5,6-Trimethyl-naphtalins vom Smp. 138° erhalten werden. Die Mischprobe mit dem synthetischen Pikrat¹⁾ zeigte keine Depression.

4,456 mg Subst. gaben 9,32 mg CO ₂ und 1,74 mg H ₂ O	
C ₁₉ H ₁₇ O ₃ N ₃	Ber. C 57,12 H 4,28%
	Gef. „ 57,04 „ 4,37%

Aus dem Pikrat wurde der Kohlenwasserstoff regeneriert und ins Styphnat übergeführt, das nach Schmelzpunkt und Mischprobe 130° mit dem synthetischen Präparat identisch war.

4,463 mg Subst. gaben 9,02 mg CO ₂ und 1,70 mg H ₂ O	
C ₁₉ H ₁₇ O ₃ N ₃	Ber. C 54,92 H 4,15%
	Gef. „ 55,12 „ 4,36%

Aus der Fraktion 4 konnte bisher kein einheitliches Pikrat erhalten werden.

Ozonisation des Sclareols.

5 g Sclareol wurden in 50 cm³ Kohlenstofftetrachlorid bis zur Beständigkeit gegen Brom mit Ozon behandelt. Das Lösungsmittel wurde bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum abgesaugt und der ölige Rückstand durch Kochen mit Wasser am Rückflusskühler zersetzt. Zur Gewinnung der flüchtigen Produkte wurden einige cm³ Wasser im Vakuum abgesaugt, worin sich die Anwesenheit reichlicher Mengen Formaldehyd schon durch den Geruch erkenntlich machte und durch die Überführung ins p-Nitro-phenylhydrazon (Smp. und Mischprobe 168°) und die Dimedonverbindung (Smp. und Mischprobe 188°) sicher nachgewiesen wurde.

Oxydation des Sclareols mit Kaliumpermanganat.

Zu einer Lösung von 30 g Sclareol in 200 cm³ Aceton wurde unter Wasserkühlung eine Lösung von 10,2 g Kaliumpermanganat (= 1 Atom Sauerstoff) in 750 cm³ Aceton allmählich zugefügt. Nachdem Entfärbung eingetreten war, setzte man von der gleichen Permanganatlösung allmählich soviel zu, dass nach zweistündigem Stehen keine vollständige Entfärbung des Permanganats mehr eintritt. Es waren dazu etwas über 4 Atome Sauerstoff nötig. Der von der Acetonlösung der neutralen²⁾ Oxydationsprodukte abfiltrierte Braunstein, dem die Kaliumsalze der entstandenen Säuren beigemengt sind, wurde einigemal mit Wasser ausgekocht. Die wässrige Lösung wurde nach dem Einengen am Wasserbade mit

¹⁾ Helv. 13, 1411 (1931).

²⁾ Über dieselben soll in einer späteren Mitteilung berichtet werden.

Salzsäure angesäuert und der Niederschlag in Äther aufgenommen. Beim allmählichen Konzentrieren der ätherischen Lösung erhält man 5,5 g einer krystallinischen Fällung, während 3,5 g eines amorphen Produkts gelöst bleiben, das nach längerem Stehen auch teilweise krystallisiert. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Äther werden bei 153—154° schmelzende Krystalle erhalten, deren Schmelzpunkt sich bei weiterem Umlösen nicht mehr ändert.

3,942 mg Subst. gaben	10,12 mg CO ₂	und 3,72 mg H ₂ O	
3,741 mg Subst. gaben	9,560 mg CO ₂	und 3,54 mg H ₂ O	
4,530 mg Subst. verbrauchten	0,790 cm ³	0,02-n. Natronlauge	
10,658 mg Subst. gaben nach Zerewitinoff	2,14 cm ³	CH ₄ (0°, 760 mm)	
C ₁₉ H ₃₄ O ₄	Ber. C 69,88	H 10,52	3 OH 15,6% Äquiv.-Gew. 328
	Gef. „ 70,01; 69,72	„ 10,56; 10,59	„ 15,3% „ „ 324

Oxydation des Sclareols mit Chromtrioxyd.

10 g Sclareol wurden in 100 cm³ Eisessig gelöst und dann von einer Lösung von 22 g Chromtrioxyd in 30 cm³ Wasser und 200 cm³ Eisessig im Laufe von 5 Tagen 140 cm³ (= 7 Atome Sauerstoff) zugefügt. Im Anfang wurde durch Kühlen mit Wasser die Temperatur unter 30° gehalten. Die Lösung war dann rein grün gefärbt und wurde im Vakuum bei möglichst tiefer Temperatur eingedampft. Der Rückstand wurde mit 300 cm³ 15-proz. Salzsäure versetzt und mehrmals mit Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung wurde mit Sodalösung von den sauren Anteilen befreit. Die beim Ansäuern der Sodalösung erhaltenen Säuren wurden noch nicht genauer untersucht.

Die neutralen Anteile destillierte man bei 0,1 mm Druck, wobei 3,7 g von 150—155° und 1,9 g von 155—165° übergingen. Beide Fraktionen krystallisieren allmählich. Beim mehrmaligen Umkrystallisieren aus tiefsiedendem Petroläther werden bei 123—124° schmelzende Prismen erhalten.

3,969 mg Subst. gaben	11,125 mg CO ₂	und 3,75 mg H ₂ O
2,187 mg Subst. gaben	6,13 mg CO ₂	und 2,05 mg H ₂ O
C ₁₆ H ₂₆ O ₂	Ber. C 76,74	H 10,74%
	Gef. „ 76,45; 76,62	„ 10,57; 10,51%

Bei einer Titration in Gegenwart von Phenolphthalein erwies sich der Körper als vollständig neutral. Beim Kochen mit 0,1-n. alkoholischer Natronlauge entsprach der Alkaliverbrauch einem Äquivalentgewichte von etwa 160 (Ber. für C₁₆H₂₆O₂ 250). Genau das gleiche Äquivalentgewicht findet man bei ganz kurzem Aufkochen mit 0,5-n. alkoholischer Natronlauge und 12-stündigem Stehenlassen der so in Lösung gegangenen Substanz.

Bei zwei Mikro-Zerewitinoff-Bestimmungen wurden 10,3 und 12,2% OH gefunden (Ber. für 1 OH nach der Formel C₁₆H₂₆O₂ 6,8%).

Die Mikroanalysen wurden von den Herren Dr. M. Furter und A. Brack ausgeführt.

Zürich, Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie
der Eidg. Techn. Hochschule.

Über elektrochemische Bromierung von Indigo

von Fr. Fichter und Franz Cueni¹⁾.

(15. II. 1931.)

1. Einleitung. Theoretisches über elektrochemische Bromierung bei Gegenwart von Wasser.

Die organische Elektrochemie hat sich in technischer Richtung nicht stark entwickelt. Zwar existiert eine reichhaltige Patentliteratur (z. B. über 150 deutsche Patente), aber nur wenige Verfahren werden praktisch ausgeübt. Von vielen derartigen Reaktionen ist nun häufig ausser der etwas optimistischen Beschreibung des Patentbesitzes nichts bekannt, und die Lehrbücher geben jene Schilderungen gutgläubig weiter. Darum ist eine kritische Nacharbeit geboten, und wir berichten hier von Versuchen über die Verfahren der elektrochemischen Bromierung von Indigo, die im D. R. P. 149 983 vom 10./5. 1902 der *Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning*²⁾ und im D. R. P. 239 672 vom 10./11. 1909 von Dr. *Erich Kunz*³⁾ niedergelegt sind.

Die beiden Patente sind getrennt zu besprechen; das erste arbeitet bei Gegenwart von Wasser, das zweite schliesst das Wasser aus (vgl. Abschnitt 7).

Wenn man Brom bei Gegenwart von Wasser auf Indigo einwirken lässt, so entstehen durch gleichzeitige Oxydation und Bromierung gebromte Isatine, Aniline und Phenole, wie man seit *O. L. Erdmann*⁴⁾ weiss. Das D. R. P. 149 941 (29./5. 1902) der *Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning*⁵⁾ hebt nun hervor, dass die Bromierung glatt und ohne Oxydation auch bei Gegenwart von Wasser gelingt, vorausgesetzt, dass nur wenig Wasser vorhanden ist. Das D. R. P. 149 989 (29./5. 1902) derselben Erfinderin⁶⁾ erreicht das Ziel durch Anwendung von konz. Salzsäure oder konz. Bromwasserstoffsäure als Suspensionsmittel, das D. R. P. 151 866⁷⁾ (28./5. 1902) verrührt den Indigo mit 78-proz. Schwefelsäure und lässt Brom einwirken, und das D. R. P. 149 983 endlich erzeugt das zur Substitution erforderliche Brom durch Elektrolyse entweder aus mindestens 40-proz. Bromwasserstoffsäure oder aus Mischungen von 50- bis 78-proz. Schwefelsäure mit löslichen Bromiden oder mit Bromwasserstoff.

¹⁾ Auszug aus der Diss. *Franz Cueni*, Basel 1930.

²⁾ Frdl. 7, 283.

³⁾ Frdl. 10, 393.

⁴⁾ J. pr. 19, 321 (1840); 22, 257 (1841); 24, 1 (1841).

⁵⁾ Frdl. 7, 283.

⁶⁾ Frdl. 7, 284.

⁷⁾ Frdl. 7, 285.

Grundsätzlich sollte die elektrochemische Bromierung einer organischen Verbindung auch bei Gegenwart von Wasser glatt und ohne Oxydation verlaufen, da das Entladungspotential des Broms aus Bromion mit + 1,08 Volt (für n. Lösung) unter dem Entladungspotential von Sauerstoff aus Wasser mit + 1,23 Volt liegt, und man durch höhere Konzentration von Bromion den Abstand vergrössern kann. Das elektrochemische Verfahren besitzt ausserdem den Vorzug, dass aus der bei der Substitution gebildeten Bromwasserstoffsäure das Brom immer wieder regeneriert wird.

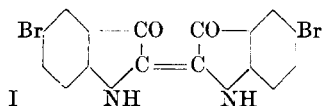
Bei der experimentellen Durcharbeitung der elektrochemischen Bromierung traten uns folgende Fragen entgegen:

- a) Wie weit lässt sich die elektrochemische Bromierung treiben? Welcher bromierte Indigo entsteht?
- b) Was sind die Nebenprodukte der elektrochemischen Bromierung?
- c) Welchen Einfluss haben Strommenge, Stromdichte und Diaphragma?
- d) Welchen Einfluss hat die Zusammensetzung des Elektrolyten?
- e) Lässt sich Indigo elektrochemisch chlorieren?

Wir besprechen die Fragen in der angegebenen Reihenfolge, und schliessen daran einen Abschnitt über die elektrochemische Bromierung von Indigo bei Ausschluss von Wasser.

2. Wie weit lässt sich die elektrochemische Bromierung des Indigos treiben?

Die Bromierungsprodukte sind nach D. R. P. 149983 sowohl in Nitrobenzol als in Anilin schwer löslich; das lässt auf das Vorliegen von 5,5'-Dibrom-indigo¹⁾ I schliessen.



Wir arbeiteten darum mit einer Strommenge, welche zum Freimachen von 4 Bromatomen auf 1 Molekel Indigo ausreicht, und erhielten in der Tat ein Produkt, welches in der Zusammensetzung dem 5,5'-Dibrom-indigo sehr nahe kam.

5,24 g reiner Indigo (*Schering-Kahlbaum*, im *Soxhlet*-Apparat mit Alkohol extrahiert zur Entfernung von Indirubin) wurden in 60 cm³ 51-proz. Bromwasserstoffsäure (d = 1,545) durch einen rasch rotierenden Glasrührer suspendiert, im Innern einer Tonzelle, in der ein Kohlenstab von 12 mm Durchmesser als Anode stand; im Kathodenraum, der mit 9-proz. Bromwasserstoffsäure beschickt war, befanden sich 3 symmetrisch verteilte Kohlenstäbe derselben Stärke als Kathoden. Die anodische Stromdichte belief sich auf 0,03 Amp./cm², die Temperatur war 20—22°. Die Strommenge (2,57 g Kupfer im Coulombmeter) betrug 130 statt der berechneten 128,8 Amp.-Min.

¹⁾ Das Patent vermutet, dass das elektrolytische Bromierungsprodukt identisch sei mit den auf chemischem Wege erhaltenen, von denen damals nur Mono- und Dibrom-indigo bekannt waren.

Bei quantitativer Umwandlung müssten aus 5,24 g Indigo 8,395 g 5,5'-Dibrom-indigo entstehen. Das erhaltene dunkelblaue Produkt wurde im Alundumtiegel abgesaugt, mit Wasser gründlich gewaschen und schliesslich im Soxhlet-Apparat mit Alkohol extrahiert und getrocknet; es wog dann 7,58 g, die Bruttoausbeute betrug also 90,3%, und in 4 weiteren analogen Versuchen schwankte sie zwischen 89,3 und 91,2%. Der Fehlbetrag ist auf verschiedene Gründe zurückzuführen. Erstens wird der Bromgehalt des Dibrom-indigos nicht voll erreicht; das Produkt enthält unveränderten Indigo und ist darum zu leicht.

0,1887 g Subst. gaben (Carius) 0,1570 g AgBr
 0,2163 g Subst. gaben (Pringsheim)¹⁾ 0,1790 g AgBr
 $C_{16}H_8O_2N_2Br_2$ Ber. Br 38,06%
 Gef. „ 35,40; 35,21%

Der Gehalt an Dibrom-indigo beträgt also nur 92,5%. In dem Bestreben herauszufinden, welche Stoffe ausser Dibrom-indigo vorliegen, wurde das Elektrolysenprodukt mit Chloroform extrahiert, um 5,5',7-Tribrom-indigo²⁾ zu entfernen, doch konnten wir solchen nicht nachweisen. Andererseits suchten wir durch Schütteln mit einem Gemisch von 4 Teilen Eisessig und 1 Teil konz. Schwefelsäure nach A. Binz und A. Kufferath³⁾ Indigo und Monobrom-indigo zu extrahieren; der ungelöst bleibende Dibrom-indigo war aber immer noch nicht rein.

0,2017 g Subst. gaben 0,1737 g AgBr
 $C_{16}H_8O_2N_2Br_2$ Ber. Br 38,06 Gef. Br 36,64%

Wirksamer war eine sechsstündige Extraktion mit siedendem Nitrobenzol, das von einem konischen Nickelkühler auf eine Extraktionshülse mit Glasfrittenboden tröpfelte; dabei bleibt der schwer lösliche Dibrom-indigo zurück. Zur völligen Reinigung haben wir ihn noch mit Natriumhyposulfit verküpt, von Fremdstoffen (Glas-splittern) abfiltriert und wieder oxydiert. So entstand ein beinahe reines Präparat (98,6%).

0,1858 g Subst. gaben 0,1638 g AgBr
 $C_{16}H_8O_2N_2Br_2$ Ber. Br 38,06 Gef. Br 37,53%

Der dem rohen Dibrom-indigo so hartnäckig anhaftende brom-ärmere Stoff ist offenbar im wesentlichen unveränderter, im Präparat eingeschlossener Indigo.

Um endlich zu prüfen, ob der elektrochemisch gewonnene Dibrom-indigo die Bromatome in der Stellung 5,5' enthält, — seine sonstigen Eigenschaften: violettstichig-blaues Pulver, löst sich in

¹⁾ B. 36, 4244 (1903); 41, 4267 (1908); vgl. E. Grandmougin, B. 43, 983 Fussnote (1910); 46, 3430 Fussnote (1913).

²⁾ A. Binz und Th. Marx, Z. angew. Ch. 22, 1757 (1909).

³⁾ A. 325, 196 (1902).

konz. Schwefelsäure mit smaragdgrüner Farbe, die beim Stehen blau wird, ist in Eisessig und Nitrobenzol sehr wenig löslich, sprechen dafür — wurde er nach *E. Grandmougin*¹⁾ in Eisessig verteilt und mit konzentrierter Salpetersäure oxydiert. Das entstandene Bromisatin wurde abwechselnd aus Alkohol und aus Chlorbenzol umkrystallisiert. Smp. 255°.

0,1545 g Subst. gaben 0,1280 g AgBr
 $C_8H_4O_2NBr$ Ber. Br 35,37 Gef. Br 35,25%

Die Schmelzpunkte der isomeren Brom-isatine liegen bei

4-Brom-isatin ²⁾	5-Brom-isatin ³⁾	6-Brom-isatin ²⁾	7-Brom-isatin ⁴⁾
258—259°	255°	263—264°	192°

Die elektrochemische Bromierung liefert demnach denselben 5,5'-Dibrom-indigo wie die chemische Bromierung.

3. Die Nebenprodukte der elektrochemischen Bromierung.

Wie oben erwähnt, ist die ungenügende Stoffausbeute bei der elektrochemischen Bromierung des Indigos einerseits bedingt durch die unvollkommene Substitution, die infolge der Schwerlöslichkeit des Ausgangsmaterials und der noch ausgeprägteren Schwerlöslichkeit des Produktes nicht durchzugreifen vermag. Aber es muss noch eine andere Ursache mitwirken. Denn wenn man beispielsweise von der oben erhaltenen Bruttoausbeute von 7,58 g 92,5-proz. Produkt den nach dem Bromgehalt vorhandenen Dibrom-indigo abzieht, so ergeben sich noch 0,57 g unveränderter Indigo, während den entstandenen 7,01 g Dibrom-indigo 4,38 g Indigo als Ausgangsmaterial entsprechen; im ganzen sind also 4,95 g Indigo unverändert oder als Bromierungsprodukt nachweisbar, 0,29 g oder 5,5% des Ausgangsmaterials aber fehlen. In wiederholten Versuchen wurden immer wieder ähnliche Fehlbeträge festgestellt. Es entstehen demnach ausser dem bromierten Indigo regelmässig leichter lösliche Abbauprodukte.

In der Tat verrät schon die braunrote Farbe des Filtrats vom unlöslichen Bromierungsprodukt, dass noch andere Stoffe vorliegen. Beim Verdünnen der stark sauren Lösung mit Wasser fällt ein gelblich-weisser Niederschlag (0,13—0,15 g) aus, der durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt und dann aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Er bildet weisse federartige Krystallnadelchen von schwach basischem Charakter und schmilzt bei 119,5°; es handelt sich um 2,4,6-Tribrom-anilin.

0,2645 g Subst. gaben 0,4520 g AgBr
 $C_6H_4NBr_3$ Ber. Br 72,69 Gef. Br 72,71%

¹⁾ B. 42, 4409 (1909).

²⁾ L. Ettinger, P. Friedländer, B. 45, 2082 (1912).

³⁾ B. 15, 2098 (1882); E. Grandmougin, B. 43, 940 (1910).

⁴⁾ Friedländer, Bruckner und Deutsch, A. 388, 38 (1912).

Das Filtrat vom Tribrom-anilin gab bei fortgesetzter Extraktion mit Äther ganz wenig 5-Brom-isatin. Eine etwas grössere Menge davon, 0,18—0,20 g, ging bei der Reinigung des Elektrolysenprodukts mit Alkohol in tiefroter Farbe in Lösung; in dieser Portion steckt noch ein weiterer bromhaltiger braungrüner nicht krystallisierter Stoff (0,03—0,05 g), der auf Grund seiner Unlöslichkeit in Natronlauge von 5-Brom-isatin getrennt wurde. Wir haben seine Natur nicht aufgeklärt. Das 5-Brom-isatin wurde aus Alkohol umkrystallisiert und bildete rot-orange gefärbte weiche verfilzte Krystallnadeln, die zwischen 253 und 255° schmelzen.

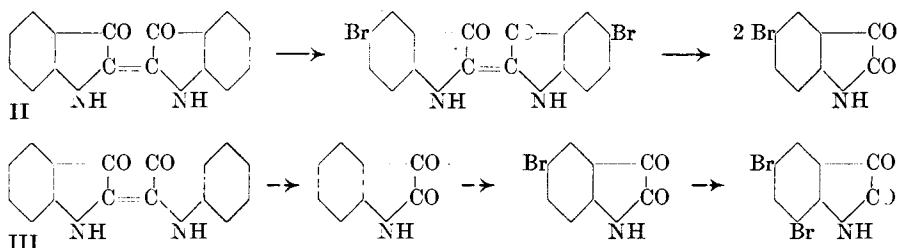
0,1940 g Subst. gaben 0,1632 g AgBr
 $C_8H_4O_2NBr$ Ber. Br 35,37 Gef. Br 35,79%

Der Analyse und dem Schmelzpunkt nach ist das 5-Brom-isatin (Smp. 255°) mit etwas 5,7-Dibrom-isatin (Smp. 250°) verunreinigt. Das letztere wurde dadurch einwandfrei nachgewiesen, dass in einem Versuch durch Anwendung grosser Strommengen der Indigo weit abgebaut wurde; das erhaltene Gemisch bromierter Isatine wurde durch Destillation mit 25-proz. Kalilauge in ein Gemisch gebromter Aniline verwandelt, aus deren salzsauren Lösung Wasserdampf nur das 2,4-Dibromanilin übertreibt¹⁾. Smp. 79°.

0,1464 g Subst. gaben 0,2189 g AgBr
 $C_8H_5NBr_2$ Ber. Br 63,71 Gef. Br 63,59%

Die Abbauprodukte sind demnach dieselben, wie sie bei chemischer Einwirkung von Brom und Wasser auf Indigo erhalten werden, mit Ausnahme von Tribrom-phenol und Ameisensäure, die vermutlich beim elektrochemischen Versuch weiter oxydiert wurden.

Es bleibt noch die Frage zu erörtern, ob bei der Bildung des Brom-isatins die Bromierung (II) oder die Spaltung (III) der Indigo-molekel zuerst eintritt:



Auf Grund der unten folgenden Versuche in schwefelsaurer Lösung neigen wir mehr zur zweiten Auffassung, sekundäre Bromierung des Isatins. Für diese spricht auch der Umstand, dass unter anderem Dibrom-isatin entstand, während doch nie Tetra-brom-indigo nachgewiesen wurde.

¹⁾ Fittig und Buechner, A. 188, 14 (1877).

4. Einfluss von Strommenge, Stromdichte und Diaphragma.

Alle Versuche, durch Erhöhung der Strommenge mehr als 2 Bromatome in den Indigo einzuführen, schlugen fehl; es wird nur eine unbedeutende Vermehrung des Bromgehalts erzielt.

5,24 g Indigo in 60 cm³ 51-proz. Bromwasserstoffsäure wurden im gleichen Apparat wie oben elektrolysiert, aber unter Aufwendung von 5,150 g Kupfer im Coulombmeter entsprechend 260,6 Amp.-Min. statt 128,8. Die Bruttoausbeute belief sich auf 7,80 g oder 92,91%.

0,2018 g Subst. gaben 0,1708 g AgBr
 $C_{16}H_8O_2N_2Br_2$ Ber. Br 38,06 Gef. Br 36,01%

Der Analyse nach ist das Produkt etwas reiner als früher, es besitzt einen Gehalt von 94,62% Dibrom-indigo. 4% des verwendeten Indigos sind nicht im unlöslichen Bromierungsprodukt zu finden, dafür entstanden 0,13 g Tribrom-anilin und 0,3 g Brom-isatin.

Geht man vom fertigen Dibrom-indigo aus und sucht ihn durch das angegebene Verfahren weiter zu bromieren, so tritt keine Gewichtsvermehrung ein, der unlösliche Stoff bleibt einfach ungelöst und unangegriffen.

Durch Anwendung höherer Stromdichte lässt sich eine etwas vollständigere Bromierung erzielen, die indessen immer noch nicht ein 100-proz. Präparat liefert.

5,24 g Indigo in 100 cm³ 51-proz. Bromwasserstoffsäure gaben mit dem Sechzehnfachen der bisher angewandten Stromdichte, 0,5 Amp./cm², an einer Platinanode, und dem Dreifachen der berechneten Strommenge, 355,3 Amp.-Min., eine Bruttoausbeute an Farbstoff von 7,55 g oder 89,9%.

0,1998 g Subst. gaben 0,1719 g AgBr
 $C_{16}H_8O_2N_2Br_2$ Ber. Br 38,06 Gef. Br 36,61%

Der Gehalt an Dibrom-indigo beträgt 96,18%, der Verlust an löslichen Abbauprodukten 8%. Es entstanden 0,12 g Tribrom-anilin und 0,4 g Brom-isatin. — Eine weitere Steigerung der Stromdichte auf 2 Amp./cm² brachte eine Verschlechterung durch vermehrten Abbau.

Die Unfähigkeit der Anode zur weitergehenden Bromierung von Indigo ist ein Nachteil, denn erst die hochbromierten Indigotine wie 5,7,5',7'-Tetrabrom-indigo (Cibablau) sind wertvoll.

Das Diaphragma ist von untergeordneter Bedeutung bei den elektrochemischen Bromierungsversuchen; lässt man es weg, so verändert sich die Ausbeute kaum.

5,24 g Indigo in 100 cm³ 51-proz. Bromwasserstoffsäure gaben mit 160,5 Amp.-Min. und mit der Stromdichte 0,03 Amp./cm² an der Kohlenanode 7,80 g Farbstoff oder 92,9% Bruttoausbeute.

0,2027 g Subst. gaben 0,1708 g AgBr
 $C_{16}H_8O_2N_2Br_2$ Ber. Br 38,06 Gef. Br 35,85%

Der Gehalt an Dibrom-indigo, 94,2%, ist so hoch wie in guten Versuchen mit Diaphragma. Der Abbau ist eher geringer, es wurden 0,09 g Tribrom-anilin und 0,15 g Brom-isatin isoliert.

5. Einfluss der Zusammensetzung des Elektrolyten.

Wir sind bei den bisherigen Versuchen mit 51-proz. Bromwasserstoffsäure (9,7-n.) stets weit über der nach dem Patent 149983 zulässigen Grenze von 40-proz. Säure geblieben. Unterschreitet man aber diese Grenze, so nimmt der Abbau einen überragenden Umfang an.

5,24 g Indigo in 60 cm³ 26-proz. Bromwasserstoffsäure (d = 1,210; 3,88-n.) gaben mit einer Strommenge von 130,5 Amp.-Min. und einer anodischen Stromdichte von 0,03 Amp./cm² eine Bruttoausbeute von 3,60 g oder 42,88%.

0,1979 g Subst. gaben 0,0154 g AgBr

$C_{16}H_8O_2N_2Br_2$ Ber. Br 38,06 Gef. Br 3,31%

Der Gehalt des Produkts an Dibrom-indigo erreicht bloss 8,69%. Dafür liessen sich 1,95 g Brom-isatin isolieren, entsprechend 21,6% der theoretischen Ausbeute.

Auch Elektrolysen mit Mischungen von mässig verdünnter Schwefelsäure und Kaliumbromid, wie sie das D. R. P. 149983 vorschlägt, verlaufen unbefriedigend.

5,24 g Indigo, 60 cm³ 78-proz. Schwefelsäure und 28,6 g Kaliumbromid gaben mit 132 Amp.-Min. und 0,03 Amp./cm² anodischer Stromdichte eine Bruttoausbeute von 6,8 g oder 81,0%.

0,2013 g Subst. gaben 0,1032 g AgBr

$C_{16}H_8O_2N_2Br_2$ Ber. Br 38,06 Gef. Br 21,81%

Das Rohprodukt weist also nur 57,3% Gehalt auf. Der Versuch erscheint erst in seinem wahren Licht, wenn wir ihn mit dem folgenden vergleichen.

Nach dem D. R. P. 205699 (8./3. 1908) der *Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.*¹⁾ kann man Indigo mit einer Mischung von Alkalibromid und starker Schwefelsäure ohne elektrischen Strom bromieren, indem die Schwefelsäure als Oxydationsmittel wirkt.

2,5 g Indigo, 9 g Kaliumbromid und 45 cm³ 78-proz. Schwefelsäure gaben nach 20-stündigem Schütteln in einer Druckflasche auf der Maschine bei 55° 3,8 g Farbstoff oder 94,8% Bruttoausbeute.

0,2023 g Subst. gaben 0,1703 g AgBr

$C_{16}H_8O_2N_2Br_2$ Ber. Br 38,06 Gef. Br 35,82%

Der Gehalt des Produkts an Dibrom-indigo erreicht 94,12% und das Verfahren erweist sich als weit überlegen gegenüber dem elektrochemischen Versuch mit dem entsprechenden Ansatz. Noch glatter verläuft allerdings die Bromierung bei Ausschluss von Wasser, z. B. mit Brom in Nitrobenzol nach dem D. R. P. 193438 (27./1. 1907) der *Gesellschaft für Chemische Industrie*²⁾ (Erfinder Dr. G. Engi).

¹⁾ Frdl. 9, 523.

²⁾ Frdl. 9, 523.

Im Anschluss an die Versuche über den Einfluss des Elektrolyten sei noch die elektrochemische Oxydation des Indigos in Schwefelsäure bei Abwesenheit von Bromionen geschildert. Bei einer Stromdichte von 0,1 Amp./cm² an Graphitanoden wurde eine Suspension von Indigo in 78-proz. Schwefelsäure stark oxydiert (auch der Graphit wird angegriffen) und lieferte Isatin, das in Form des Isatin- β -phenylhydrazons¹⁾ (0,7 g aus 5,24 g Indigo) aus der wässrigen Lösung gefällt und identifiziert wurde; nach wiederholtem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol und zuletzt aus Chlorbenzol schmolz das Hydrazon bei 210—211°.

0,1560 g Subst. gaben 23,50 cm³ N₂ (14°, 746 mm)
C₁₄H₁₁ON₃ Ber. N 17,72 Gef. N 17,74%

6. Elektrochemische Chlorierung von Indigo.

Nach der Lage der Potentiale ist vorauszusehen, dass eine glatte elektrochemische Chlorierung von Indigo in Gegenwart von Wasser noch weniger gelingt als die entsprechende Bromierung.

5,24 g Indigo wurden in 100 cm³ 34,42-proz. Salzsäure (d = 1,175) suspendiert und mit einer anodischen Stromdichte von 0,03 Amp./cm² mit 141,8 (statt 128,8) Amp.-Min. bei 20—22° elektrolysiert. Das erhaltene Farbstoffgemisch wurde mit Wasser gewaschen, mit Alkohol extrahiert und getrocknet; Bruttoausbeute 3,4 statt 6,62 g (ber. für Dichlor-indigo).

0,1975 g Subst. gaben 0,0213 g AgCl
C₁₆H₅O₂N₂Cl₂ Ber. Cl 21,42 Gef. Cl 2,67%

Eine nennenswerte Chlorierung ist somit nicht zu verzeichnen. Dagegen wurden 2,5 g eines Gemisches von wenig Monochlor- und viel Dichlor-isatin gewonnen. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol und Chlorbenzol konnte das Dichlor-isatin soweit gereinigt werden, dass die schön gelbroten Krystallnadeln bei 218 bis 219° schmolzen (Smp. 223°²⁾). Mit Kaliumhydroxyd entstand daraus 2,4-Dichlor-anilin.

0,0970 g Subst. gaben 0,1280 g AgCl
C₈H₅O₂NCl₂ Ber. Cl 32,84 Gef. Cl 32,65%

Ausserdem fanden sich kleine Mengen von Trichlor-anilin und von Trichlor-phenol.

7. Elektrochemische Bromierung von Indigo bei Ausschluss von Wasser.

E. Kunz hat sich im D. R. P. 239672 die Verwendung des Pyridin-dihydrobromids als Elektrolyt für die Bromierung von Indigo schützen lassen; später, im D. R. P. 248262³⁾ (4./7. 1911) arbeitete er mit einer Lösung von Pyridin-dihydrobromid in Nitrobenzol.

¹⁾ E. Fischer, B. 17, 577 (1884).

²⁾ E. Grandmougin, B. 42, 3663 (1909); C. r. 174, 623 (1922).

³⁾ Frdl. 11, 288.

5,24 g Indigo und 60 cm³ einer Mischung von Nitrobenzol und Pyridin-dihydrobromid¹⁾ werden in einem durch eine Eternitplatte verschlossenen, mit Rührer und Thermometer versehenen Porzellanbecher elektrolysiert. Die Stromdichte an der Kohlenanode betrug 0,13 Amp./cm², die Strommenge 196,9 Amp.-Min. Die Temperatur wurde anfänglich auf 120° gehalten und später, um den wachsenden Widerstand zu überwinden, auf 145° gesteigert. Bruttoausbeute an Farbstoff 5,80 g oder 69,09%.

0,1984 g Subst. gaben 0,1239 g AgBr
 $C_{16}H_8O_2N_2Br_2$ Ber. Br 38,06 Gef. Br 26,57%

Das erhaltene Präparat ist somit nur 69,8-proz.

Die Mischung von Nitrobenzol und Pyridin-dihydrobromid ist an sich wohl geeignet, um als Medium der Bromierung zu dienen. Handversuche mit 0,35 g Indigo und 0,6 g Brom in 6 g der Nitrobenzol-Pyridin-dihydrobromid-Mischung gaben bei halbstündigem Erhitzen²⁾ auf 140° 0,55 g Farbstoff oder 98% der Theorie. Der elektrochemische Versuch verläuft viel weniger glatt; denn an der Kathode tritt ein harzartiger Überzug auf, der den Stromdurchgang ausserordentlich hemmt. Von der Annahme ausgehend, dieser Überzug bestehe aus dem in Nitrobenzol viel schwerer löslichen, bei der Darstellung des Elektrolyten sich zunächst ausscheidenden Pyridin-monohydrobromid (das Pyridin-dihydrobromid bildet mit dem Nitrobenzol eine auch in der Kälte klar bleibende Lösung) wurde eine Tonzelle angewandt und im Kathodenraum durch Einleiten von Bromwasserstoffgas der Verarmung an Säure entgegengearbeitet.

2,60 g Indigo in 60 g Nitrobenzol-Pyridin-dihydrobromid gaben mit 121,5 Amp.-Min. bei 125° 3,95 g Farbstoff oder 94,8% Bruttoausbeute.

0,1828 g Subst. gaben 0,1792 g AgBr
 $C_{16}H_8O_2N_2Br_2$ Ber. Br 38,06 Gef. Br 41,71%

Das Produkt enthält höher bromierte Derivate, Tri- oder Tetra-brom-indigo. Dieses Ergebnis sieht nicht ungünstig aus; doch trat auch bei diesem Versuch trotz der Abwesenheit von Wasser Abbau ein. Durch Alkalisieren des Elektrolyten und Destillation mit Wasserdampf gingen zuerst Pyridin und Nitrobenzol über, und am Schluss folgten 0,04 g gelblich-weisses Tribromanilin, Smp. 119,5° (aus Alkohol umkrystallisiert).

0,1011 g Subst.³⁾ gaben 0,1722 g AgBr
 $C_6H_4NBr_3$ Ber. Br 72,69 Gef. Br 72,47%

In der vorliegenden Form scheint uns auch dieses elektrochemische Verfahren nicht recht geeignet. Die chemische Bromierung in Nitrobenzol ist unvergleichlich viel einfacher und besser lenkbar.

¹⁾ Hergestellt aus einer Mischung von 50 g Pyridin und 450 g Nitrobenzol, in die bei 120° Bromwasserstoffgas eingeleitet wurde, bis eine Gewichtszunahme von 100 g eingetreten war (ber. 102,3 g).

²⁾ Die im Patent angegebene Temperatur (70—80°) ist zu niedrig.

³⁾ Aus mehreren Versuchen.

8. Zusammenfassung.

- a) Eine Suspension von Indigo in 51-proz. Bromwasserstoffsäure liefert bei der Elektrolyse an Kohleanoden 5,5'-Dibrom-indigo in annehmbarer Ausbeute.
- b) Weder die Vermehrung der Strommenge noch die Erhöhung der Stromdichte sind imstande, eine weitergehende Substitution zu bewirken. Gerade das charakteristische Merkmal der elektrochemischen Halogenierung, die durchgreifende Substitution bei genügender Stromdichte¹⁾, fehlt im vorliegenden Beispiel wegen der Schwerlöslichkeit und Unangreifbarkeit des ersten Substitutionsproduktes.
- c) Die Gegenwart von Wasser als Bestandteil des Elektrolyten bringt die Gefahr gleichzeitiger Oxydation, die durch die Bildung von bromierten Isatinen und bromierten Anilinen belegt wird. Jede Verminderung der Konzentration der Bromionen vergrößert den auf die Oxydation entfallenden Anteil, bis herunter zu der reinen Oxydationswirkung in einer Suspension von Indigo in Schwefelsäure.
- d) Die elektrolytische Chlorierung von Indigo in wässriger Salzsäure wird noch stärker als die Bromierung durch die gleichzeitig verlaufende Oxydation gestört.
- e) Die Verwendung von Pyridin-dihydrobromid in Nitrobenzol als wasserfreies Medium hat andere Nachteile im Gefolge und ist auf keinen Fall der viel einfacheren chemischen Bromierung ebenbürtig.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie,
September 1930.

Rapport du Comité pour l'année 1930.

Le nombre des membres de la Société Suisse de Chimie est passé, du 1er janvier au 31 décembre 1930, de 959 à 982. On compte 4 membres d'honneur au lieu de 3 en 1929, 829 membres ordinaires (807 en 1929), 149 membres extraordinaires (149 en 1929); sont sortis de la société 14 membres ordinaires et 3 membres extraordinaires. Ainsi l'accroissement pour 1930 comprend 1 membre d'honneur et 22 membres ordinaires.

Durant cette année, nous avons eu à déplorer le décès de deux de nos membres:

M. *Charles Vaucher*, à Bâle (fin janvier 1930).

M. le Dr. *E. Hagenbach*, à Bâle (fin décembre 1930).

Comme d'ordinaire, la Société a tenu deux séances générales, le 22 février à Zurich et les 12 et 13 septembre à Saint-Gall, cette dernière à l'occasion de l'assemblée générale de la Société Helvétique des Sciences Naturelles. Dans ces deux séances ont été présentés, en outre des rapports administratifs, 25 communications scientifiques.

Grâce à la subvention de la Confédération de fr. 1,500.—, obtenue par l'entremise de la Société Helvétique des Sciences Naturelles, et grâce à une allocation de fr. 2,500.—

¹⁾ *Fr. Fichter und Lupu Glantzstein*, B. 49, 2473 (1916).

8. Zusammenfassung.

- a) Eine Suspension von Indigo in 51-proz. Bromwasserstoffsäure liefert bei der Elektrolyse an Kohleanoden 5,5'-Dibrom-indigo in annehmbarer Ausbeute.
- b) Weder die Vermehrung der Strommenge noch die Erhöhung der Stromdichte sind imstande, eine weitergehende Substitution zu bewirken. Gerade das charakteristische Merkmal der elektrochemischen Halogenierung, die durchgreifende Substitution bei genügender Stromdichte¹⁾, fehlt im vorliegenden Beispiel wegen der Schwerlöslichkeit und Unangreifbarkeit des ersten Substitutionsproduktes.
- c) Die Gegenwart von Wasser als Bestandteil des Elektrolyten bringt die Gefahr gleichzeitiger Oxydation, die durch die Bildung von bromierten Isatinen und bromierten Anilinen belegt wird. Jede Verminderung der Konzentration der Bromionen vergrößert den auf die Oxydation entfallenden Anteil, bis herunter zu der reinen Oxydationswirkung in einer Suspension von Indigo in Schwefelsäure.
- d) Die elektrolytische Chlorierung von Indigo in wässriger Salzsäure wird noch stärker als die Bromierung durch die gleichzeitig verlaufende Oxydation gestört.
- e) Die Verwendung von Pyridin-dihydrobromid in Nitrobenzol als wasserfreies Medium hat andere Nachteile im Gefolge und ist auf keinen Fall der viel einfacheren chemischen Bromierung ebenbürtig.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie,
September 1930.

Rapport du Comité pour l'année 1930.

Le nombre des membres de la Société Suisse de Chimie est passé, du 1er janvier au 31 décembre 1930, de 959 à 982. On compte 4 membres d'honneur au lieu de 3 en 1929, 829 membres ordinaires (807 en 1929), 149 membres extraordinaires (149 en 1929); sont sortis de la société 14 membres ordinaires et 3 membres extraordinaires. Ainsi l'accroissement pour 1930 comprend 1 membre d'honneur et 22 membres ordinaires.

Durant cette année, nous avons eu à déplorer le décès de deux de nos membres:

M. *Charles Vaucher*, à Bâle (fin janvier 1930).

M. le Dr. *E. Hagenbach*, à Bâle (fin décembre 1930).

Comme d'ordinaire, la Société a tenu deux séances générales, le 22 février à Zurich et les 12 et 13 septembre à Saint-Gall, cette dernière à l'occasion de l'assemblée générale de la Société Helvétique des Sciences Naturelles. Dans ces deux séances ont été présentés, en outre des rapports administratifs, 25 communications scientifiques.

Grâce à la subvention de la Confédération de fr. 1,500.—, obtenue par l'entremise de la Société Helvétique des Sciences Naturelles, et grâce à une allocation de fr. 2,500.—

¹⁾ *Fr. Fichter und Lupu Glantzstein*, B. 49, 2473 (1916).

de la Société pour l'Industrie chimique à Bâle, nous avons pu publier le tome 13 des „*Helvetica Chimica Acta*“, qui comprend dans ses 1440 pages de texte, outre les communications officielles de la Société et la liste bibliographique des travaux de chimie faits en Suisse, 134 mémoires scientifiques.

Les comptes détaillés pour l'exercice 1930 font l'objet d'un rapport suivant qui est signé par M. le Dr. *G. Engi*, trésorier de la Société Suisse de Chimie.

Pendant l'exercice 1930, la Société a reçu 3 plis cachetés:

- 1 de M. le Dr. *E. Geiger*, à Emmenbrücke,
- 1 de la Maison *Naeef & Cie.*, à Genève,
- 1 de la Maison *Givaudan & Cie.*, à Genève.

Le comité actuel de la Société se compose de MM.:

E. Briner, Genève, Président,

H. de Diesbach, Fribourg, Vice-président,

Fr. Fichter, Bâle, Président du Comité de rédaction des „*Helvetica Chimica Acta*“,

G. Engi, Bâle, Trésorier,

H. E. Fierz, Zurich, Membre.

Genève, le 22 janvier 1931.

Pour le Comité de la Société Suisse de Chimie

Le Président: *E. Briner*.

Procès-Verbal

de l'Assemblée d'hiver de la Société Suisse de Chimie,
tenue à l'auditoire de chimie inorganique de l'Université de Berne,
le samedi 28 février 1931

A. Partie administrative.

Le Président, M. *Briner*, ouvre la séance à 10 h. $\frac{1}{4}$ en souhaitant la bienvenue aux collègues étrangers présents. Il donne ensuite lecture du *rapport présidentiel pour l'année 1930* et rappelle la mémoire des membres de la Société décédés: MM. *Ch. Vaucher*, *Ed. Hagenbach* et *F. Reverdin*. L'assemblée se lève en signe de deuil.

Lecture est donnée d'un télégramme de M. *Engi*, Président de la Société suisse des Industries chimiques, qui s'excuse de ne pas être en mesure, cette année, de déléguer un représentant à l'assemblée de la Société Suisse de Chimie.

M. *Briner* mentionne que la prochaine assemblée, coïncidant avec la réunion annuelle de la Société Helvétique des Sciences naturelles, a été fixée du 24 au 27 septembre, à la Chaux-de-Fonds.

En l'absence de M. *Engi*, M. *Fichter* lit le *rapport du trésorier*. Le Président remercie, au nom de l'assemblée, la Confédération suisse et la Société pour l'industrie chimique à Bâle des dons faits à la Société.

Le *rapport des vérificateurs des comptes*, présenté par M. *Rupe*, est adopté à l'unanimité et décharge est donnée au trésorier de sa gestion.

M. *Fichter* présente ensuite le *rapport du comité de rédaction des Helvetica Chimica Acta*, montrant le développement réjouissant de notre périodique, et que le Président fait suivre de quelques paroles de remerciements à l'adresse du rédacteur dévoué des H. C. A.

Reprenant la parole en qualité de *Président du Conseil de la Chimie Suisse*, M. *Fichter* rappelle que la Suisse a adressé à l'Union Internationale de Chimie l'invitation de tenir

de la Société pour l'Industrie chimique à Bâle, nous avons pu publier le tome 13 des „*Helvetica Chimica Acta*“, qui comprend dans ses 1440 pages de texte, outre les communications officielles de la Société et la liste bibliographique des travaux de chimie faits en Suisse, 134 mémoires scientifiques.

Les comptes détaillés pour l'exercice 1930 font l'objet d'un rapport suivant qui est signé par M. le Dr. *G. Engi*, trésorier de la Société Suisse de Chimie.

Pendant l'exercice 1930, la Société a reçu 3 plis cachetés:

- 1 de M. le Dr. *E. Geiger*, à Emmenbrücke,
- 1 de la Maison *Naeff & Cie.*, à Genève,
- 1 de la Maison *Givaudan & Cie.*, à Genève.

Le comité actuel de la Société se compose de MM.:

- E. Briner*, Genève, Président,
- H. de Diesbach*, Fribourg, Vice-président,
- Fr. Fichter*, Bâle, Président du Comité de rédaction des „*Helvetica Chimica Acta*“,
- G. Engi*, Bâle, Trésorier,
- H. E. Fierz*, Zurich, Membre.

Genève, le 22 janvier 1931.

Pour le Comité de la Société Suisse de Chimie

Le Président: *E. Briner*.

Procès-Verbal

de l'Assemblée d'hiver de la Société Suisse de Chimie,
tenue à l'auditoire de chimie inorganique de l'Université de Berne,
le samedi 28 février 1931

A. Partie administrative.

Le Président, M. *Briner*, ouvre la séance à 10 h. $\frac{1}{4}$ en souhaitant la bienvenue aux collègues étrangers présents. Il donne ensuite lecture du *rapport présidentiel pour l'année 1930* et rappelle la mémoire des membres de la Société décédés: MM. *Ch. Vaucher*, *Ed. Hagenbach* et *F. Reverdin*. L'assemblée se lève en signe de deuil.

Lecture est donnée d'un télégramme de M. *Engi*, Président de la Société suisse des Industries chimiques, qui s'excuse de ne pas être en mesure, cette année, de déléguer un représentant à l'assemblée de la Société Suisse de Chimie.

M. *Briner* mentionne que la prochaine assemblée, coïncidant avec la réunion annuelle de la Société Helvétique des Sciences naturelles, a été fixée du 24 au 27 septembre, à la Chaux-de-Fonds.

En l'absence de M. *Engi*, M. *Fichter* lit le *rapport du trésorier*. Le Président remercie, au nom de l'assemblée, la Confédération suisse et la Société pour l'industrie chimique à Bâle des dons faits à la Société.

Le *rapport des vérificateurs des comptes*, présenté par M. *Rupe*, est adopté à l'unanimité et décharge est donnée au trésorier de sa gestion.

M. *Fichter* présente ensuite le *rapport du comité de rédaction des Helvetica Chimica Acta*, montrant le développement réjouissant de notre périodique, et que le Président fait suivre de quelques paroles de remerciements à l'adresse du rédacteur dévoué des H. C. A.

Reprenant la parole en qualité de *Président du Conseil de la Chimie Suisse*, M. *Fichter* rappelle que la Suisse a adressé à l'Union Internationale de Chimie l'invitation de tenir

en Suisse sa conférence de 1934. Une commission a été nommée pour s'occuper de sa préparation; elle désignera le lieu de réunion dans sa séance au mois de juin. M. *Fichter* fait appel à la collaboration de tous les membres de la Société pour assurer le succès de cette conférence internationale.

Aucune proposition individuelle n'étant formulée, le Président clôt la partie administrative à 10 h. 40 en remerciant M. *Kohlschütter* d'avoir mis à la disposition de la Société ses locaux et son personnel.

B. Partie scientifique.

Après quelques paroles d'introduction du Président, rappelant la carrière et les travaux du conférencier, la parole est donnée à M. *J. Timmermans*, Professeur de chimie à l'Université de Bruxelles, pour sa conférence sur « *La Notion de corps purs en chimie organique* », écoutée avec le plus vif intérêt.

Les communications suivantes sont ensuite présentées:

- 1^o *H. Emde* (Basel): Cyanide, Rhodanide und Methylamin.
- 2^o *P. Ruggli* (Basel): Thio-indigoide und Thiazole der Anthrachinonreihe.
- 3^o *H. Goldstein* (Lausanne): Contribution à l'étude des acides iononaphtoïques.
- 4^o *E. Ephraïm* (Bern): Über die Bestimmung des Kupfers mit Salicylaldoxim.
- 5^o *E. Cherbuliez* et *Mlle M. Schneider* (Genève): Sur la séparation de la caséine en différents constituants.
- 6^o *H. Rupe* und *W. Platt* (Basel): Über Betaine des Camphers.
- 7^o *A. A. Grünberg* (Platininstitut, Leningrad): Zur Stereochemie der Platosalze (IV) (présentée par M. *Fichter*).
- 8^o *L. Dede* (Bad Nauheim): Die Existenz undissoziierter Salzmolekeln in wässrigen Lösungen starker Elektrolyte.
- 9^o *R. Signer* (Freiburg i. Breisgau): Über den Bau polymerer Kieselsäure-ester und polymerer Kieselsäuren.

Pour diverses raisons, et principalement vu le peu de temps disponible, la première communication de M. *Emde*, ainsi que les communications de MM. *F. Fichter* (Bâle), *Th. Gassmann* (Vevey), *L. Ruzicka* (Zurich), *A. Opner* (Genève) et *E. Briner* (Genève), annoncées au programme, ne furent pas présentées.

Entre la troisième et la quatrième communication un déjeuner réunit, à 13 h., les participants au restaurant Bürgerhaus.

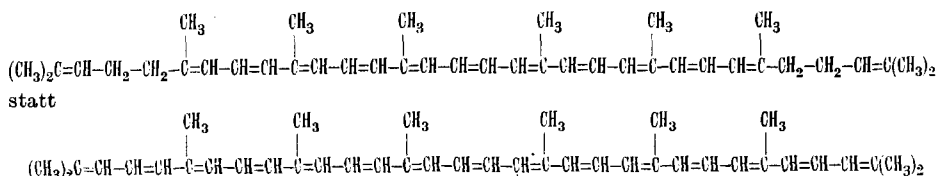
A 17 h. un thé fut aimablement offert dans les locaux de l'Institut de chimie par les dames bernoises.

La réunion se termina vers 18 h. 30.

Le secrétaire: *Alf. Georg jun.*

Erratum.

Helv. 14, 435, Zeile 9 und 10 von unten, lies:



Bericht zur Jahresrechnung per 31. Dezember 1930.

Aktiven.

Das Gesamtvermögen der Gesellschaft per 31. Dezember 1930 beträgt **Fr. 111,732.06** und stellt sich aus folgenden Beständen zusammen:

Wertschriften lt. Inventar per 31. Dezember 1930	Fr.	10,560.—
Marchzinsen auf Wertschriften per 31. Dezember 1930	„	118.90
Bar in der Kasse am 31. Dezember 1930	„	9,786.59
Guthaben auf Postcheck-Konto am 31. Dezember 1930	„	3,966.87
„ bei der Basler Handelsbank am 31. Dezember 1930	„	85,593.30
Ausstehende Rechnungen für Inserate H.C.A. per 31. Dezember 1930	„	1,138.40
Ausstehende Beiträge per 31. Dezember 1930	„	568.—
	Fr.	111,732.06

Der Wertschriften-Bestand, zum Börsenkurse per 31. Dezember 1930 bewertet, ergab einen Kursgewinn von **Fr. 460.—**, welche zu Gunsten des Allgemeinen Fonds verbucht wurden.

Da in den Aktiven die bis zum 31. Dezember 1930 eingegangenen Beiträge für das Jahr 1931 enthalten sind, so ist auf dem Gesamtbetrag der Aktiven von **Fr. 111,732.06** der unter den Passiven eingesetzte Betrag von **„ 8,832.—** in Abzug zu bringen, sodass das wirkliche Vermögen per 31. Dez. 1930 **Fr. 102,900.06** beträgt.

Das Vermögen per 31. Dezember 1929 betrug	Fr.	98,515.03
Das Vermögen per 31. Dezember 1930 betrug	„	102,900.06
Das Vermögen hat zugenommen um	Fr.	4,385.03

Passiven.

Die Passiven der Gesellschaft, welche sich aus den bestehenden 4 Fonds, sowie den per 31. Dezember 1930 eingegangenen Beiträgen für das Jahr 1931 zusammensetzen, weisen per Ende des Jahres folgende Bestände auf:

Zeitschrift-Fonds	Fr.	85,186.55
Allgemeiner Fonds	„	8,692.46
Spezial-Fonds	„	6,818.40
Werner-Fonds	„	2,202.65
Beiträge für das Jahr 1931	„	8,832.—
	Fr.	111,732.06

Zeitschrift-Fonds.

Das Geschäftsjahr 1930 hat mit einem Saldo von **Fr. 81,268.34** begonnen.

An Einnahmen sind zu verzeichnen:

Storno-Beiträge per 1930	Fr.	8,556.—
Beiträge und Abonnements	„	32,320.60
Diverse Zuwendungen lt. folgender Aufstellung	„	4,000.—
Konto-Korrent-Zinsen der Basler Handelsbank	„	3,593.30
Inserate in der H.C.A. per 1930	„	8,511.20
Ausstehende Rechnungen für Inserate in der H.C.A. per 31. Dezember 1930	„	1,138.40
Anteil an ausstehende Beiträge per 31. Dez. 1930	„	512.—
	Übertrag	Fr. 139,899.84

	Übertrag	Fr. 139,899.84
Die Ausgaben erforderten	Fr. 43,049.14	
Storno ausstehende Beiträge per 1929	„ 288.—	
Storno ausstehende Rechnungen für Inserate 1929	„ 2,544.15	
Per 31. Dez. 1930 eingegangene Beiträge per 1931	„ 8,832.—	„ 54,713.29
sodass per 31. Dezember 1930 ein Saldo verbleibt von		<u>Fr. 85,186.55</u>
Im Berichtsjahre sind folgende Zuwendungen eingegangen:		
Bundessubvention durch die Schweiz. Naturforschende Gesellschaft,		
Aarau	Fr. 1,500.—	
Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel	„ 2,500.—	
		<u>Fr. 4,000.—</u>

Den verehrten Gönnern und Förderern der Zeitschrift sei auch an dieser Stelle der verbindlichste Dank ausgesprochen.

Der Saldo hat um **Fr. 3,918.21** zugenommen.

Das Geschäftsjahr 1930 hat mit dem kleinsten Überschuss abgeschlossen, den wir seit dem Jahre 1924 zu verzeichnen hatten. — Die Ursachen sind in erster Linie die vermehrte Auflage der Zeitschrift von 1400 auf 1500 Exemplare sowie der grössere Umfang.

Die Kosten der Zeitschrift erforderten Fr. 7,000.— mehr als im Vorjahre; zu deren Deckung mussten sämtliche ordentliche Einnahmen wie Beiträge, Inserate, Nachlieferungen, Tauschverkehr, Verlagsabrechnung und Zinsen herangezogen werden.

Die Honorare erhöhten sich von Fr. 1,128.— im Vorjahre auf Fr. 2,040.—.

Eine Verminderung der Einnahmen erfuhren die Nachlieferungen und die Verlagsabrechnung Georg & Co. gegenüber dem Vorjahre um Fr. 1,600.—, zurückzuführen auf den Rückgang im Verkauf früherer Jahrgänge.

Der Überschuss resultiert aus den Zuwendungen.

Allgemeiner Fonds.

Am 1. Januar 1930 stellten sich die Mittel dieses Fonds auf	Fr. 8,376.14	
Die Einnahmen betrugen	Fr. 2,833.95	
Kursgewinn auf Wertschriften	„ 460.—	„ 3,293.95
		<u>Fr. 11,670.09</u>
Die Ausgaben beliefen sich auf	„ 2,977.63	
		<u>Fr. 8,692.46</u>

Dieser Fonds hat um **Fr. 316.32** zugenommen.

Durch die Herstellung eines neuen Mitgliederverzeichnisses erfuhren die Ausgaben für Drucksachen eine Erhöhung von Fr. 680.— gegenüber dem Vorjahre. — Die übrigen Ausgaben stellten sich gleich wie im Vorjahre.

Spezial-Fonds.

Per 1. Januar 1930 ergab sich ein Saldo von	Fr. 6,572.80	
Die Einnahmen per 1930 am Anteil an Beiträgen betrugen	„ 245.60	
sodass per 31. Dezember 1930 ein Saldo von	Fr. 6,818.40	

zur Verfügung steht.

Zunahme Fr. 245.60.

Werner-Fonds.

Der Saldo per 1. Januar 1930 betrug	Fr. 2,297.75	
und erhöhte sich um die Zinsen von 5% p. a.	„ 104.90	
	<u>Fr. 2,402.65</u>	
abzüglich Barpreis an Herrn Prof. Dr. Herm. Emden, Basel	„ 200.—	
Saldo per 31. Dezember 1930	<u>Fr. 2,202.65</u>	

Abnahme Fr. 95.10.

Der Schatzmeister:
(sign.) Dr. G. Engi.

20. Januar 1931.

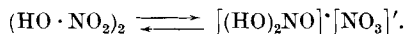
Zur potentiometrischen Bestimmung der Acidität von Säuren und ihrer Veränderung durch Lösungsmittel

von A. Hantzsch.

(18. IV. 31)

In zwei vor kurzem in dieser Zeitschrift erschienenen Arbeiten von *G. Schwarzenbach* „über Protonen- und Elektronen-Affinität in beliebigen Lösungsmitteln“¹⁾ und über „Potentialmessungen von Wasserstoffelektroden in ätherischen Säurelösungen“²⁾ hat der Autor sehr weittragende Schlussfolgerungen über die Acidität und die Natur der homogenen Säuren abgeleitet. Es muss hier nachgewiesen werden, dass seine Entwicklungen mit meinen von ihm nicht genügend berücksichtigten zahlreichen teils chemischen, teils physikochemischen Arbeiten über die Acidität der starken Säuren nicht vereinbar sind, und dass die von *G. Schwarzenbach* aus seinen Messungen gezogenen Schlüsse nicht beweisend und sogar oft nicht haltbar sind.

Vorher ist aber verschiedenes zu berichtigen. Schon nach den ersten Sätzen der Einleitung sollen unsere jetzigen Vorstellungen von der Funktion der Säuren (und Basen), also auch die meinigen, mangelhaft sein. Demgegenüber habe ich in meiner inzwischen veröffentlichten Arbeit „über die Lösungen der Nitrats und der Salpetersäure“³⁾ die Natur dieser besonders wichtigen Säure gegenüber den Einwänden von *v. Halban* völlig aufgeklärt: Sie ist im homogenen Zustand überwiegend (wahrscheinlich dimolar) assoziiert und untergeordnet durch intramolekulare Disproportionierung zu „Nitracidium-nitrat“ $[(\text{HO})_2\text{NO}][\text{NO}_3]$ isomerisiert, also eine „Gleichgewichts-Säure“



Sodann hat *G. Schwarzenbach* zwar meine viel früher veröffentlichten Leitfähigkeitsmessungen von absoluter Schwefelsäure⁴⁾ bestätigt, wonach sie erheblich besser leitet als Salpetersäure und in dieser stark assoziierten zweibasischen Säure als deren elektrisch aktive Komponente ein „Sulfuracidium-Sulfat“ $[\text{OS}(\text{OH})_3] \cdot \text{SO}_4\text{H}$ enthalten ist (das von ihm „Sulfonium-Sulfat“ genannt wird); allein da dies erst am Schlusse seiner Arbeit erwähnt wird, ist der am Anfang stehende Satz irreführend, es seien „auch die stärksten Säuren in reinem Zustand oder in indifferenten Lösungsmitteln sozusagen Nicht-Elektrolyte“; denn sie sind „partielle Elektrolyte“. Dies gilt auch für die stärkste aller Säuren. Und da *G. Schwarzenbach* später cinige Versuche über die Eigenleitfähigkeit von Säuren anzuführen gedenkt, veröffentliche ich jetzt die schon vor drei Jahren von *Dr. Kurt Berger*⁵⁾ bestimmte Eigenleitfähigkeit der Perchlorsäure, die alsdann auch mit der der wichtigsten anderen Säuren verglichen werden soll.

Die Darstellung der fast absoluten Perchlorsäure ist wegen ihrer ausserordentlichen Hygroskopizität sehr mühsam und wegen ihrer mit zunehmender Entwässerung steigender Explosibilität auch sehr vorsichtig auszuführen; am besten folgendermassen:

Man destilliert ein Gemisch von 1 Gewichtsteil der käuflichen 70-proz. Säure und 5 Gewichtsteilen konzentrierter Schwefelsäure unter vermindertem Druck in einem hier nicht näher beschriebenen Apparat, der vorher durch Durchleiten von völlig trockener

¹⁾ Helv. **13**, 870—896 (1930).

²⁾ Helv. **13**, 896—907 (1930).

³⁾ Z. physikal. Ch. [A] **149**, 161—178 (1930).

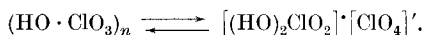
⁴⁾ B. **60**, 1933 (1927).

⁵⁾ Diss. Leipzig 1928.

Luft vollständig von Wasserspuren zu befreien ist. Bei 50–60 mm ging die Säure zwischen 45–50° völlig farblos über. Von diesem Destillat wurden nach einem reichlichen Vorlauf etwa 2 cm³ in ein mit blanken Platinelektroden versehenes und mit der Apparatur verschmolzenes Leitfähigkeitsgefäß von vorher bestimmter Kapazität eindestilliert. Die bei 0° ausgeführten Messungen ergaben, um der Kürze halber nur das Endergebnis anzuführen, die spezifische Leitfähigkeit der nahezu wasserfreien Perchlorsäure,

$$\kappa = 10,7 \times 10^{-4},$$

während eine schwach gelbliche, spurenweise zersetzte Säure wegen der in ihr enthaltenen minimalen Menge Wasser den Wert $\kappa = 21,2 \times 10^{-4}$ ergab, also fast noch einmal so gut leitete. Die nicht unerhebliche Leitfähigkeit der homogenen Perchlorsäure ist, wie die der Schwefelsäure und Salpetersäure, dadurch hervorgerufen, dass sie merklich dissoziiert ist, aber wegen der Nichtexistenz des freien H-Ions nicht in $H^+ + ClO_4'$, sondern durch Verbindung des letzteren mit 1 Mol. $HClO_4$ in Perchloracidium-Perchlorat. Sie ist also gleichfalls eine Gleichgewichtssäure



Vergleicht man die Leitfähigkeiten der stärksten Sauerstoffsäuren mit denen der nur minimal leitenden Wasserstoffsäuren¹⁾, so ergeben sich die zwei Gruppen der Sauerstoffsäure mit dem erheblichen Leitvermögen von der Grössenordnung $\kappa \times 10^{-4}$ und der kaum leitenden sauerstofffreien Säuren mit $\kappa \times 10^{-7}$:

HNO_3	bei -40° :	$\kappa = 9,4 \times 10^{-4}$	HCl	bei -90° :	$\kappa = 0,1 \times 10^{-7}$
$HClO_4$	„ 0° :	$\kappa = 10,7 \times 10^{-4}$	HBr	„ -70° :	$\kappa = 0,5 \times 10^{-7}$
H_2SO_4	„ 0° :	$\kappa = 101,0 \times 10^{-4}$	HJ	„ -50° :	$\kappa = 2,0 \times 10^{-7}$
			HCN	„ 0° :	$\kappa = 1,1 \times 10^{-7}$
			H_2S	„ -60° :	$\kappa = 4,1 \times 10^{-7}$

Hiernach sind zwei Klassen von Säuren zu unterscheiden:

1. die Wasserstoffsäuren, die mit demselben Rechte wie Wasser ($\kappa = 0,4 \times 10^{-7}$) als Nicht-Elektrolyte bezeichnet werden können;
2. die starken Sauerstoffsäuren als partielle Elektrolyte; nach *G. Schwarzenbach* fast Nicht-Elektrolyte; aber rund mindestens tausendmal stärker dissoziiert als die Wasserstoffsäuren.

Dass die Solvation der Wasserstoffionen jetzt allgemein angenommen wird, belegt *G. Schwarzenbach* durch Zitate zahlreicher Autoren und vorwiegend physikalischer Arbeiten aus den Jahren 1911–1929 und fügt hinzu, dass durch *Lapworth* bereits 1915 die Solvatisierung des Protons in fast sämtlichen Lösungsmitteln angenommen und durch andere Forschungen völlig sicher festgestellt worden sei. Da in diesem Zusammenhang meine Arbeiten nicht zitiert wurden, muss ich zur Wahrung der Priorität in diesem nicht unwichtigen Punkte hinzufügen, dass ich schon 1908 in meinen Arbeiten über den Zustand von Stoffen in absoluter Schwefelsäure²⁾ die Existenz von dissoziiertem Hydroxoniumsulfat $(OH_3) \cdot HSO_4'$ nachgewiesen und später, zuerst durch optische Analyse der wässrigen Lösungen von Salpetersäure gezeigt habe, dass alle Säuren je nach dem Grade ihrer Acidität mehr oder minder vollständig durch Wasser in Hydroxoniumsalze übergehen. Und wenn von *G. Schwarzenbach* als Beispiel hierfür das nur bei tiefer Temperatur existierende Hydroxoniumchlorid angeführt wird³⁾, so ist deren wichtigster und typischster Repräsentant das Monohydrat der Perchlorsäure vom Smp. 50°, weil es röntgeno-

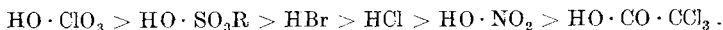
¹⁾ *P. Walden*, Elektrochemie nichtwässriger Lösungen, 1924.

²⁾ *Z. physikal. Ch.* **61**, 257 (1908).

³⁾ An der von *G. Schwarzenbach* zitierten Stelle (*Abegg*, Handbuch d. anorgan. Chemie IX, 2, 137 (1913) bzw. *Gmelin*, IV, 2, 136–137) werden übrigens nur die durch thermische Analyse nachgewiesenen Hydrate des Chlorwasserstoffs behandelt, Hydroxoniumchlorid aber nicht erwähnt.

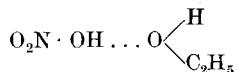
graphisch gemäss der Formel $(\text{OH}_3)\cdot\text{ClO}_4'$ ebenso gebaut ist wie das Ammoniumsalz $(\text{NH}_4)\cdot\text{ClO}_4^{(1)}$.

Ebenso habe ich auch bereits den von *G. Schwarzenbach* vermissten „Gesamtüberblick über Wesen und Wirkungen der Säuren in beliebigen Lösungsmitteln“, allerdings mehr vom chemischen Standpunkte aus, gegeben²⁾, und zwar gerade für die sehr starken Säuren, deren Aciditätsgrade nach *W. Ostwald's* bekannter Leitfähigkeitsmethode nicht mehr bestimmt werden können, nämlich auf der chemischen Grundlage ihrer verschiedenen starken Tendenz zur Salzbildung. Danach ist wenigstens qualitativ festgestellt worden³⁾, dass die Acidität der wichtigsten einbasischen Säuren sinkt in der Reihenfolge



Nunmehr muss nachgewiesen werden, dass keineswegs nach der Ansicht von *G. Schwarzenbach* „das einwandfreieste Mittel zur Bestimmung der Acidität die Wasserstoff-Elektrode“ ist und dass die hieraus gezogene Folgerung, dass „die Säuren in alkoholischer Lösung stärker sauer sind als in Wasser“, die nach ihm durch zahlreiche Zitate anderer Autoren bestätigt worden sein soll, ebenso wenig richtig ist. Beides ist durch meine zahlreichen Arbeiten über die Acidität der verschiedenen starken Säuren bereits widerlegt worden.

Die Salpetersäure als die am besten untersuchte starke Säure sei zunächst behandelt. Sie ist in alkoholischer Lösung optisch sehr ähnlich ihrem Ester $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{NO}_2$ und völlig verschieden von ihren Alkalisalzen $\text{Me}[\text{NO}_3]^{(4)}$, also dementsprechend nach meinen späteren Bestimmungen darin überwiegend als esterähnliches Alkoholat



und nur untergeordnet als Oxoniumsalz $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2)[\text{NO}_3]'$ gelöst⁵⁾. Ebenso wenig haltbar ist der aus seinen Potentialmessungen von Wasserstoff-Elektroden in ätherischen Säurelösungen gezogene Schluss: „Die Acidität der Säuren ist erheblich grösser in ätherischer als in wässriger Lösung“ (l. c. S. 907); denn die Salpetersäure absorbiert wie in alkoholischer so auch in ätherischer Lösung sehr ähnlich wie ihre Ester und ist in Äther danach, aber auch deshalb fast nur als das Ätherat $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \dots \text{HO} \cdot \text{NO}_2$ gelöst, weil sie darin schon bei mässiger Verdünnung vollständig indifferent gegen Diazotessigester und Indikatoren⁶⁾, also überhaupt keine chemisch aktive Säure mehr ist, während Bromwasserstoff in Äther alle typischen Säure-Eigenschaften beibehält und darin also überwiegend als Diäthylloxonium-bromid $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}]\cdot\text{Br}'$ gelöst ist. Ebenda (S. 612) habe ich aber auch nachgewiesen, dass Salpetersäure schwächer ist als Chlor- und Bromwasserstoff, und ferner, dass beide, wie übrigens auch Perchlorsäure und alle starken Säuren, durch Wasser, Alkohol und Äther als scheinbare „Lösungsmittel“ in ihrer Acidität dadurch geschwächt werden, dass sie in diesen Medien fast vollständig als Oxoniumsalze enthalten sind. Deshalb sind auch Chlor- und Bromwasserstoff in wässrigen Lösungen chemisch weniger aktiv als in indifferenten Medien.

Dass nach den potentiometrischen Ergebnissen die Schwefelsäure in Äther mehr als zehntausendmal so stark sein soll als in zweifach normaler wässriger Lösung, ist danach mindestens der Nachprüfung durch andere Methoden bedürftig. Sicher unrichtig ist aber, dass nach *G. Schwarzenbach's* zweiter Arbeit, „Potentialmessungen von Wasserstoff-Elektroden in ätherischen Säurelösungen“⁷⁾, „Trichloressigsäure in doppelt normaler ätherischer Lösung so stark sauer wie Schwefelsäure und sogar stärker sauer ist als äthe-

¹⁾ B. **58**, 613 (1925); *Volmer*, A. **440**, 220 (1924).

²⁾ Z. physikal. Ch. **134**, 408 (1928).

³⁾ B. **60**, 1938 (1927).

⁴⁾ Z. anorg. Ch. **97**, 301 (1916).

⁵⁾ Z. physikal. Ch. **149**, 175 (1930).

⁶⁾ Z. El. Ch. **29**, 221 (1923); B. **58**, 633 (1925).

⁷⁾ Helv. **13**, 907 (1930).

rischer Chlorwasserstoff“. Denn *G. Schwarzenbach* hat leider nicht beachtet, dass nach meinen und *Dr. A. Weissberger's* Untersuchungen über die Acidität der starken Säuren, deren Stärke nicht mehr durch ihre Dissoziationskonstanten in wässriger Lösung bestimmt werden kann, die Trichloressigsäure die schwächste dieser Säuren ist; denn sie zersetzt schon bei geringer Verdünnung mit Äther den Diazoessigester nicht mehr, wird also in Form ihres Ätherats $(C_2H_5)_2O \dots H \cdot OOC \cdot CCl_3$ sehr rasch in Äther-Narkose versetzt, während die Schwefelsäure auch in sehr verdünnter ätherischer Lösung ihre Aktivität gegen den Diazoester und gegenüber Indikatoren nicht einbüsst. Dass Trichloressigsäure und Schwefelsäure hinsichtlich ihrer Aciditäten geradezu inkommensurabel sind, ergibt sich auch aus folgenden von mir festgestellten Tatsachen:

Nach den calorimetrischen Messungen von *Dr. Dinakar Karvé* sind die Lösungswärmen von 1 Mol. Schwefelsäure in $1+n$ Mol. Wasser ausserordentlich gross, dagegen die von 1 Mol. Trichloressigsäure so gering, dass sie mit Hilfe des von uns konstruierten „Mikro-Calorimeters“ erst bei einer relativ grossen Zahl von Wassermolekeln annähernd genau bestimmt werden konnten, wie die folgende Tabelle zeigt. Von den daselbst angeführten Kalorien sind die Schmelzwärmen der Säuren abgezogen und auch die beim Mischen beobachteten Volumenänderungen berücksichtigt worden.

1 Mol. Säure	1 H ₂ O	2 H ₂ O	5 H ₂ O	10 H ₂ O	25 H ₂ O	50 H ₂ O
H ₂ SO ₄	6200	9000	13500	15200	16400	16800
HO · CO · CCl ₃	sehr klein; nicht genau bestimmbar					800.

Ferner verhalten sich die Monohydrate H₂SO₄, 1 H₂O und HO · CO · CCl₃, 1 H₂O völlig verschieden. Das der Schwefelsäure ist bekanntlich äusserst stabil und sehr hygroskopisch, das der Trichloressigsäure dagegen so unbeständig, dass es nach meinen Molekulargewichtsbestimmungen schon in Benzollösung bei gewöhnlicher Temperatur fast vollständig in Säure und Wasser gespalten ist.

Da nun die Acidität der Säuren durch ihre Tendenz zur Salzbildung, im vorliegenden Falle also durch ihre Tendenz zur Bildung von Hydroxoniumsalzen und deren Stabilität bestimmt wird, so ist die Verbindung H₂SO₄, 1 H₂O das sehr stabile Hydroxoniumsalz $[HO \cdot SO_3]^+(H_3O)$, die Verbindung CCl₃ · CO₂H, 1 H₂O dagegen schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Übergang in das Hydrat CCl₃ · COOH ... OH₂ in ihre Komponenten spaltbar.

Danach kann die Acidität dieser nächst der Perchlorsäure und den Sulfosäuren stärksten Sauerstoffsäure, der Schwefelsäure, unter keinen Bedingungen auf das viel tiefere Niveau der Acidität der Trichloressigsäure herabgedrückt werden. Dies wird auch in einer demnächst erscheinenden Arbeit über die Aciditäten der starken Säuren in Eisessiglösungen bestätigt werden.

Nach alledem ist es also nicht möglich, die Aciditätsgrade der Säuren in verschiedenen Lösungsmitteln durch die potentiometrische Methode zu bestimmen. Der von *G. Schwarzenbach* gegebene „Gesamtüberblick über das Wesen und die Wirkungen der Säuren in beliebigen Lösungsmitteln“ ist also in wesentlichen Punkten nicht zutreffend.

Die in derartigen Lösungen befindlichen komplizierten Gleichgewichte zwischen freien Säuren, ihren Solvaten und Oxoniumsalzen können nur mit Hilfe möglichst verschiedener physikalischer Methoden, vor allem aber auch nur unter Berücksichtigung rein chemischer Tatsachen ermittelt werden. Dass durch eine einzige, wenn auch noch so genaue Messmethode ohne Rücksicht auf das chemische Verhalten von Physikochemikern unhaltbare Schlüsse gezogen worden sind, steht leider nicht vereinzelt da. So sind die von *Swietoslawski* aus seinen sehr exakten thermischen Messungen gezogenen Schlussfolgerungen über die Konstitution der Diazoverbindungen¹⁾ von mir als unrichtig erwiesen worden²⁾. Und dass dasselbe für die gleichfalls sehr genauen lichtelektrischen Messungen *v. Halban's* an Lösungen von Nitrophenolen und ihren Salzen³⁾ gilt, weil er

¹⁾ B. **62**, 1034 (1929).

²⁾ B. **63**, 1276 (1930).

³⁾ Z. physikal. Ch. [A] **146**, 30; und 101—130 (1930).

meine zahlreichen Arbeiten über deren grosse optische Veränderlichkeit und besonders die Existenz chromoisomerer gelber und roter Nitrophenolsalze nicht berücksichtigt hat, wird in der nachfolgenden Arbeit gezeigt werden.

Nach alledem ist also *G. Schwarzenbach's* ungünstiges Urteil, dass „*Hantzsch* mit seiner neuen Theorie nicht so revolutionierend gewirkt hat, wie man es hätte vermuten können“, und „vielleicht deshalb, weil sein System manche Unzweckmässigkeiten aufweist, was aus der Kritik von *v. Halban* hervorgeht“, nach obigem wohl weniger berechtigt, als mein Nachweis von der Unbrauchbarkeit von *G. Schwarzenbach's* potentiometrischer Methode zur Lösung komplizierterer chemischer Probleme.

Dresden-A.

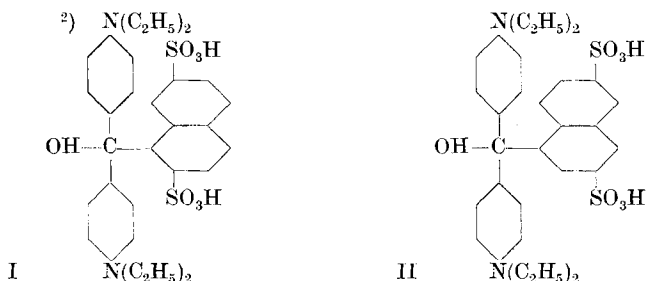
Über das Naphthalingrün V¹⁾.

Nachtrag

von Franz Frisch.

(23. IV. 31.)

In einer früheren Arbeit wurde an dieser Stelle die bisher gebräuchliche Konstitutionsformel des Naphthalingrün V (I) widerlegt und auf Grund experimentellen Materials eine andere Formel (II) in Vorschlag gebracht, welche die Nuance und Echtheiten besser zu erklären vermag.



Es wurde auch darauf hingewiesen³⁾, dass zwar die Formel I nicht dem Naphthalingrün zukommt, es aber möglich sein soll, den Farbstoff dieser Konstitution darzustellen. Das war insofern interessant, als damit die theoretische Voraussage⁴⁾ über die Eigenschaften dieses Farbstoffes I hätte überprüft werden können.

Im Rahmen der ersten Arbeit war es infolge unerwarteter experimenteller Schwierigkeiten nicht gelungen, aus Tetra-äthyl-

¹⁾ Helv. **13**, 768 (1930).

²⁾ Der einfacheren Schreibweise wegen habe ich hier weder die Chinoid- noch die Komplexformel, sondern die Carbinolformel gewählt, ohne mich jedoch für die eine oder andere auszusprechen.

³⁾ l. c. S. 772.

⁴⁾ l. c. S. 770.

meine zahlreichen Arbeiten über deren grosse optische Veränderlichkeit und besonders die Existenz chromoisomerer gelber und roter Nitrophenolsalze nicht berücksichtigt hat, wird in der nachfolgenden Arbeit gezeigt werden.

Nach alledem ist also *G. Schwarzenbach's* ungünstiges Urteil, dass „*Hantzsch* mit seiner neuen Theorie nicht so revolutionierend gewirkt hat, wie man es hätte vermuten können“, und „vielleicht deshalb, weil sein System manche Unzweckmässigkeiten aufweist, was aus der Kritik von *v. Halban* hervorgeht“, nach obigem wohl weniger berechtigt, als mein Nachweis von der Unbrauchbarkeit von *G. Schwarzenbach's* potentiometrischer Methode zur Lösung komplizierterer chemischer Probleme.

Dresden-A.

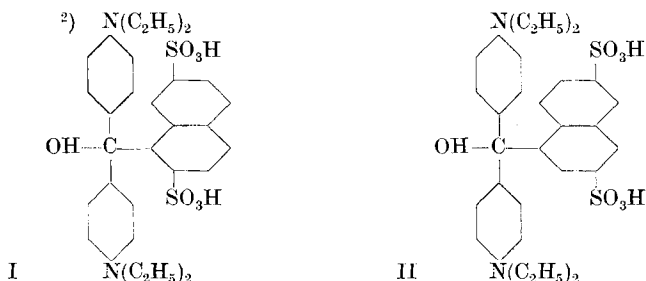
Über das Naphthalingrün V¹⁾.

Nachtrag

von Franz Frisch.

(23. IV. 31.)

In einer früheren Arbeit wurde an dieser Stelle die bisher gebräuchliche Konstitutionsformel des Naphthalingrün V (I) widerlegt und auf Grund experimentellen Materials eine andere Formel (II) in Vorschlag gebracht, welche die Nuance und Echtheiten besser zu erklären vermag.



Es wurde auch darauf hingewiesen³⁾, dass zwar die Formel I nicht dem Naphthalingrün zukommt, es aber möglich sein soll, den Farbstoff dieser Konstitution darzustellen. Das war insofern interessant, als damit die theoretische Voraussage⁴⁾ über die Eigenschaften dieses Farbstoffes I hätte überprüft werden können.

Im Rahmen der ersten Arbeit war es infolge unerwarteter experimenteller Schwierigkeiten nicht gelungen, aus Tetra-äthyl-

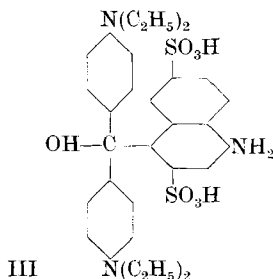
¹⁾ Helv. **13**, 768 (1930).

²⁾ Der einfacheren Schreibweise wegen habe ich hier weder die Chinoid- noch die Komplexformel, sondern die Carbinolformel gewählt, ohne mich jedoch für die eine oder andere auszusprechen.

³⁾ l. c. S. 772.

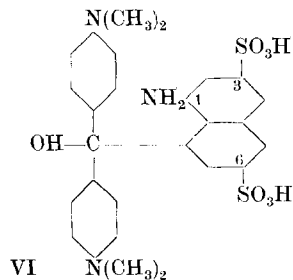
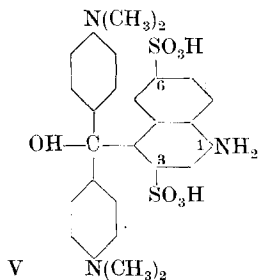
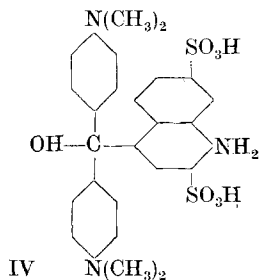
⁴⁾ l. c. S. 770.

diamido-benzhydrol und 1-Naphthylamin-3,6-disulfosäure zum Leukokörper III zu gelangen.



Erst als das Tetra-äthyl- durch das Tetra-methyl-diamido-benzhydrol ersetzt wurde, fand nach mehrtägigem Kochen am Rückflusskühler mit 15-proz. Schwefelsäure teilweise Kondensation statt. (Es scheinen hier ähnliche Verhältnisse vorzuliegen wie beim Echtsäureblau B, wo das Tetra-äthyl-diamido-benzhydrol sich viel schwerer kondensiert als das entsprechende Tetramethylderivat.) Die unlösliche, sandig ausgefallene Leukodisulfosäure hatte sich jedoch nur zu etwa 3% gebildet, was eine technische Verwendungsmöglichkeit von vorneherein ausschliesst, für meine Versuche jedoch genügte.

Mit Bleiperoxyd oxydiert, gibt der Leukokörper einen rein blauen, alkaliechten Farbstoff. Infolge eines gezwungenermassen orthoständigen Substituenten ist die Nuance blauer als beim isomeren Echtsäureblau B (IV)¹⁾. Der neue Farbstoff hat entweder die Formel V oder VI, zwischen welchen später entschieden wird.



Liegt wirklich der Farbstoff von der Formel V vor, so muss beim Eliminieren der Aminogruppe der gesuchte Farbstoff entstehen, während im Fall VI das dem Naphthalinrön V entsprechende Tetramethylderivat resultieren müsste. Der Versuch hat nun gezeigt, dass das letztere der Fall ist, so dass die Entscheidung zu Gunsten der anfänglich weniger wahrscheinlichen Formel VI fällt.

¹⁾ l. c. S. 771 und 776.

Es ist also auch auf diesem Weg nicht gelungen, den gewünschten Farbstoff I zu gewinnen, so dass nur noch der Weg über den 2,7-Di-sulfo-1-naphthaldehyd offen bleibt, der aber bis jetzt wegen der schweren Zugänglichkeit dieses Aldehydes nicht begangen werden konnte. Jedenfalls wäre das der sicherste Weg, da nur noch eine einzige Kondensationsmöglichkeit besteht, die zwangsweise zur Formel I führen müsste. Dass überhaupt Kondensation stattfindet, ist aus Analogien der Benzolreihe sehr wahrscheinlich (Erioglaucin, Xylenblau usw.).

Eine theoretische Erklärung für die Bevorzugung der Formel VI lässt sich vielleicht geben, wenn man diese Kondensation als Spezialfall der Substitution betrachtet, das heisst, wenn man dieselben „dirigierenden“ Einflüsse schon anwesender Substituenten auf die Kondensation anwendet. Die Sulfogruppe, die ein Substituent zweiter Klasse ist, dirigiert in meta-Stellung, was auch der beobachteten Tatsache entspricht. Aus demselben Grund konnte auch die Formel I für das Naphthalingrün V von vorneherein bezweifelt werden.

Zürich, Technisch-chemisches Laboratorium der E. T. H.

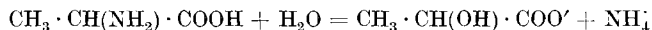
Über die Aminolyse des Alanins

von Silvio Molinari.

(29. IV. 31.)

In seiner Arbeit über die „Hydrolyse der Aminosäuren an Kohle“ kommt K. Wunderly¹⁾ zu folgendem Schluss:

Wenn wässrige Lösungen von Aminosäuren mit Knochenkohle am Rückflusskühler erhitzt werden, so werden sie langsam zu den Ammoniumsalzen der Oxy Säuren umgesetzt, z. B. für Alanin nach der Formel



Diese Reaktion, die Aminolyse des Alanins, kommt nach einer bestimmten Zeitdauer, in der Siedehitze nach etwa zwei Tagen, zum Stillstand. Die Umsatzgrenze in Funktion der Konzentration zeigte sich dem Massenwirkungsgesetz unterworfen. Die Reaktion war indessen nicht umkehrbar.

Diese Feststellungen erfolgten für Alanin und Asparaginsäure in einem bescheidenen Umfange der Konzentrationsabhängigkeit. Bei der Bedeutung der Schlussfolgerung schien es erforderlich, dieselben durch eine Untersuchung zu stützen, die sich über ein grösseres Konzentrationsgebiet erstreckt und auch den Einfluss geänderter Kohlenmenge usw. ausführlicher berücksichtigt. Diesem Zweck

¹⁾ Z. physikal. Ch. **112**, 175 (1924).

Es ist also auch auf diesem Weg nicht gelungen, den gewünschten Farbstoff I zu gewinnen, so dass nur noch der Weg über den 2,7-Di-sulfo-1-naphthaldehyd offen bleibt, der aber bis jetzt wegen der schweren Zugänglichkeit dieses Aldehydes nicht begangen werden konnte. Jedenfalls wäre das der sicherste Weg, da nur noch eine einzige Kondensationsmöglichkeit besteht, die zwangsweise zur Formel I führen müsste. Dass überhaupt Kondensation stattfindet, ist aus Analogien der Benzolreihe sehr wahrscheinlich (Erioglaucin, Xylenblau usw.).

Eine theoretische Erklärung für die Bevorzugung der Formel VI lässt sich vielleicht geben, wenn man diese Kondensation als Spezialfall der Substitution betrachtet, das heisst, wenn man dieselben „dirigierenden“ Einflüsse schon anwesender Substituenten auf die Kondensation anwendet. Die Sulfogruppe, die ein Substituent zweiter Klasse ist, dirigiert in meta-Stellung, was auch der beobachteten Tatsache entspricht. Aus demselben Grund konnte auch die Formel I für das Naphthalingrün V von vorneherein bezweifelt werden.

Zürich, Technisch-chemisches Laboratorium der E. T. H.

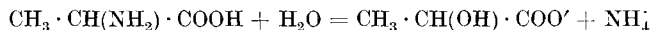
Über die Aminolyse des Alanins

von Silvio Molinari.

(29. IV. 31.)

In seiner Arbeit über die „Hydrolyse der Aminosäuren an Kohle“ kommt K. Wunderly¹⁾ zu folgendem Schluss:

Wenn wässrige Lösungen von Aminosäuren mit Knochenkohle am Rückflusskühler erhitzt werden, so werden sie langsam zu den Ammoniumsalzen der Oxy Säuren umgesetzt, z. B. für Alanin nach der Formel



Diese Reaktion, die Aminolyse des Alanins, kommt nach einer bestimmten Zeitdauer, in der Siedehitze nach etwa zwei Tagen, zum Stillstand. Die Umsatzgrenze in Funktion der Konzentration zeigte sich dem Massenwirkungsgesetz unterworfen. Die Reaktion war indessen nicht umkehrbar.

Diese Feststellungen erfolgten für Alanin und Asparaginsäure in einem bescheidenen Umfange der Konzentrationsabhängigkeit. Bei der Bedeutung der Schlussfolgerung schien es erforderlich, dieselben durch eine Untersuchung zu stützen, die sich über ein grösseres Konzentrationsgebiet erstreckt und auch den Einfluss geänderter Kohlenmenge usw. ausführlicher berücksichtigt. Diesem Zweck

¹⁾ Z. physikal. Ch. **112**, 175 (1924).

sollte die folgende Arbeit gewidmet werden. Ich beschränkte mich auf die Untersuchung der Hydrolyse des Alanins, was um so mehr geboten schien, als der ursprüngliche Plan nach anderer Richtung Erweiterungen erfuhr.

Die Ansicht, dass es sich bei dieser Reaktion um eine Hydrolyse handelt, ist angegriffen worden¹⁾ mit der Begründung, dass eine Oxydation nicht ausgeschlossen sei, indem die Aminosäure mit Sauerstoff, der an der Kohle adsorbiert sein könnte, über die Keto-säure zu Aldehyd und Kohlendioxyd oxydiert werde.

Dieser Umstand veranlasste vorerst Versuche anzustellen, um festzustellen, ob hier wirklich eine Oxydation möglich sei.

Vorversuche.

Zuerst wurden einige Versuche gemacht, um die Reproduzierbarkeit der Befunde von *Wunderly* zu prüfen. In einem Rundkolben mit Rückflusskühler wurde Knochenkohle mit einer wässerigen Lösung von Alanin gekocht. Der Rückflusskühler wurde mit einer Waschflasche verbunden, einmal um den Abschluss gegen die Luft herzustellen, dann aber auch, um auf flüchtige Stoffe wie Kohlendioxyd oder andere Gase prüfen zu können. Die bei diesen Versuchen erhaltenen Befunde waren denjenigen von *Wunderly* ähnlich. Erstens wurde festgestellt, dass nach einer gewissen Zeitdauer die Reaktion stillsteht und bei tagelangem Weiterkochen kein weiterer Umsatz mehr eintritt. Die umgesetzten Mengen und die Zeitspanne bis zum Stillstand der Reaktion waren zwar nicht die gleichen wie bei *Wunderly*. Dieser Umstand hängt jedoch von der Art der Kohle ab, wie ich weiter unten ausführlicher zeigen werde. Um ein Bild zu geben, seien vorläufig (Tab. I) folgende Messungen wiedergegeben:

Tabelle I.

Einwage g Alanin	Verbrauch cm ³ 0,1-n. H ₂ SO ₄	% N umgesetzt
2,5	100	35,4
5	115	20,5
10	150	13,3
15	162	9,6

Die erste Spalte gibt die Menge Alanin an, die in 500 cm³ Wasser mit 25 g Kohle gekocht wurde. Die zweite Spalte die bei der Titration verbrauchte Menge 0,1-n. H₂SO₄ auf das ganze Lösungsvolumen gerechnet. Die dritte Spalte gibt die Menge des Ammoniak-Stickstoffes in Prozenten vom Gesamt-Stickstoff an.

¹⁾ *Wieland und Bergel, A. 439, 196 (1924).*

Einfluss der Luft.

Um die Abhängigkeit der Reaktion vom Sauerstoff der Luft bzw. von dem an der Kohle möglicherweise adsorbierten Sauerstoff zu prüfen, wurden folgende vergleichende Prüfungen vorgenommen. Man erhält völlig gleiche Umsätze wie im Siedegefäß mit Rückflusskühler, wenn man:

1. Das System Alanin und Kohle in Flaschen mit Bierflaschenverschluss in einem Heizschrank bei 100° stehen lässt (Bierflaschen von 0,7 Liter Inhalt, beschickt mit 200 cm³ Lösung und 30 g Knochenkohle).
2. Das System in evakuierten, zugeschmolzenen Kolben, im Ölbad bei 100° erhitzt.
3. Das System in evakuierten, zugeschmolzenen Kolben erhitzt mit Kohle, die im Kohlendioxyd-Strom ausgeglüht und erkalten gelassen wurde.

Ändert man die Versuchsanordnung dahin ab, dass man:

4. Die im Kohlendioxyd-Strome ausgeglühte und darin erkaltete Kohle in ein Bombenrohr einfüllt, in dem sich die ausgekochte Alaninlösung unter Kohlendioxyd-Atmosphäre befindet, wobei durch geeignete Verbindungen dafür gesorgt wird, dass die Kohle vor dem Zuschmelzen des Rohres mit Luft nicht in Berührung kommen kann, so findet man, nachdem das zugeschmolzene Bombenrohr im Schiessofen bei 110 bis 115° erhitzt worden war, einen sehr ähnlichen Umsatz wie in den vorhergehenden Versuchen.

Der kleine Unterschied (10,8% gegen 9,5% Umsatz, vgl. Tab. II), der im Sinne grösseren Umsatzes liegt, ist vielleicht auf die höhere Temperatur zurückzuführen. Irgendwelche Luftspuren können hier nicht vorhanden gewesen sein. Zum Belege gebe ich folgende Bestimmungen (Tab. II) wieder:

Tabelle II.

Versuchsanordnung	Kohlenmenge pro Liter	Einwage Mol/Lt.	Umgesetztes NH ₄ Mol/Lt.	% N umgesetzt
Rückflusskühler	50	0,2246 0,3366	0,0300 0,0324	13,3 9,6
Evakuierte Kolben	50	0,2246 0,3366	0,0240 0,0320	11,0 9,5
Evakuierte Kolben ausgeglühte Kohle	50	0,2246	0,0280	12,5
Rückflusskühler	150	0,1122 0,1683	0,0575 0,0605	51,2 36,5
Bierflaschen	150	0,1122 0,1683	0,0560 0,0635	50,0 37,2
Bombenrohr	75	0,3202	0,0350	10,8

Bei den Versuchen mit Rückflusskühler wurde auch geprüft, ob es einen Unterschied macht, wenn die Kohle unter Wasser für

sich vorgängig längere Zeit ausgekocht, dann das Alanin zugesetzt wird, oder wenn das Auskochen unterlassen wird. Ich konnte keinen Unterschied finden.

Diese Versuche zeigen, dass bei den getroffenen Veranstaltungen Oxydation keine Rolle spielt, da im Falle einer solchen merkliche Schwankungen der Umsatzmengen hätten beobachtet werden müssen; namentlich in den Versuchen mit den Bierflaschen war eine grössere Menge Luft zugegen, die indessen den Umsatz, gemessen am Ammoniumtiter, quantitativ unbeeinflusst liess. Würde Sauerstoff für die Ablösung der Amino-Gruppe bestimmend sein, so hätte mindestens Versuch 4 rein negativ verlaufen müssen.

Abhängigkeit des Umsatzes von der Kohlenmenge und der Art der Kohle.

Wenn die von *Wunderly* wie von mir beobachteten Umsatzgrenzen als Gleichgewichte gelten sollen, so müssen sie den folgenden Bedingungen unterliegen:

Ein Gleichgewicht in homogener Lösungsphase darf nach der Theorie nicht beeinflusst werden durch einen Katalyten, besonders wenn derselbe ganz unlöslich ist und nur als Oberfläche wirkt, wie das bei der Kohle ohne Zweifel der Fall ist. Daraus folgt, dass zwar die zur Einstellung des Gleichgewichtes nötige Zeit durch Vermehrung des Katalyten abgekürzt werden kann, aber die Grenze darf nicht verschoben werden. Das gleiche gilt für den Übergang zu einer andern, sei es mehr oder weniger wirksamen Kohlensorte. Dass es verschieden wirksame Kohlen gibt, geht schon aus den Versuchen von *Wunderly* hervor. Ob aber die Umsatzgrenze erhalten bleibt, ist von ihm nicht untersucht worden. Dieses habe ich nun geprüft.

Es wurden Versuche gemacht mit den Kohlen:

1. 02158 Knochenkohle gereinigt *Kahlbaum*,
2. 02155 Knochenkohle rein für analytische Zwecke *Kahlbaum*,
3. gewöhnliche Blutkohle.

Zwei verschiedene Sendungen der Kohle 02158 werden durch den Index I und II unterschieden.

Wir sehen aus der Tabelle III, dass die Wirkung bei jeder Kohlensorte eine andere ist. Auch die gleiche Marke wirkt je nach Muster verschieden (vgl. 02158 I und 02158 II). Ferner zeigt die Tabelle III, dass mit zunehmender Kohlenmenge auch der Umsatz zunimmt. Ausgeglühte und im Kohlendioxydstrom erkaltete Kohle zeigte, wie schon gesagt, die gleiche Wirkung wie die unbehandelte.

Mehrere der in der Tabelle aufgeführten NH_4 -Werte sind zwei- und dreifach bestimmt worden, mit Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenze der Titration (1 bis 2% des gemessenen Wertes).

Tabelle III.

Art der Kohle	Menge der Kohle g/Lt.	Einwage Mol/Lt. Alanin	NH ₄ Mol/Lt.	Stickstoff-Umsatz in % der Einwage
02158 I	150	0,1122	0,0527	47
		0,1684	0,0522	31
02158 II	150	0,1122	0,0175	15,5
		0,1684	0,0195	11,6
02155	150	0,1122	0,0575	51,2
		0,1684	0,0605	36,0
Gew. Blut-Kohle	150	0,1122	0,0450	40,1
02155	150	0,1122	0,0575	51,2
	300	0,1122	0,0857	76,3
	300	0,3366	0,1125	33,0
	450	0,3366	0,1525	45,3

Zeitlicher Verlauf der Reaktion.

Die vorausgegangenen Ermittlungen haben gezeigt, dass die Umsatzgrenze zwar eine scharfe ist, dass sie aber kein Gleichgewicht darstellt. Weiter unten werden wir sehen, dass die Umsatzgrenze auch den andern Massenwirkungsbedingungen nicht unterworfen ist. Hieraus folgt, dass die Kohle durch die Reaktionsprodukte unwirksam wird. Die Untersuchungen über die Wandreaktionen und über die heterogene Katalyse, desgleichen die Untersuchungen über die Fermentwirkungen, haben uns mit vielen Beispielen dieser Art bekannt gemacht¹⁾. Aufschluss über die Vorgänge, die zur Hemmung führen, pflegt man aus dem zeitlichen Verlauf der Umsetzung abzuleiten. Auch *Wunderly* hat zu diesem Zweck die kinetische Untersuchung schon herangezogen. Der Umstand, dass er den Verlauf durch eine Kurve der Reaktion erster Ordnung darstellen konnte, schien die Schlussfolgerung zu unterstützen, dass es sich um ein richtiges Gleichgewicht handeln müsse. Nachdem diese Folgerung dahingefallen ist, war es geboten, den zeitlichen Verlauf der Hydrolyse des Alanins nochmals zu untersuchen. Dazu dienen die folgenden Versuche:

Das System wurde in einem Zweihalskolben mit Rückflusskühler im Sieden erhalten. Von Zeit zu Zeit wurden Proben herauspipettiert und der Ammoniumgehalt bestimmt. Nach Erreichung der Grenze wurde noch bis drei Tage lang weitergekocht, um festzustellen, dass tatsächlich kein langsames weiteres Steigen des Ammoniumtiters eintritt. Über die Ausführung der Ammoniakbestimmung siehe weiter unten unter „Analytisches“.

¹⁾ E. R. Rideal und H. S. Taylor, *Catalysis*, 2. Aufl., Kap. IV, London 1926.

Die Bestimmungen sind in Tabelle IV zusammengestellt.

Tabelle IV.

Gehalt der Lösung an Alanin	Zeit in Stunden	NH ₄ Mol/Lt. (= cm ³ 0,1-n. H ₂ SO ₄)	Stickstoff-Umsatz in % der Einwage	$\xi - x$	$\log \frac{\xi}{\xi - x}$	0,43 k
1/2%	5	38 × 10 ⁻⁴	8,9	122	0,1177	0,2036
	8	58	13,3	102	0,1955	0,0246
	13	72	16,2	88	0,2596	0,0208
	29	100	22,4	60	0,4259	0,0147
	53	118	26,7	42	0,6020	0,0113
	75	138	31,2	22	0,8617	0,0115
	120	160	35,6	0		
	144	160	35,6			
	160	160	35,6			
1%	7	70 × 10 ⁻⁴	6,2	160	0,1576	0,0224
	11	100	8,9	130	0,2478	0,0226
	22	145	12,8	85	0,4323	0,0197
	51	205	18,2	25	0,9638	0,0188
	70	225	20,0	5	1,6627	0,0236
	94	235	20,9			
	118	230	20,5			
	166	230	20,5			
2%	24	195 × 10 ⁻⁴	8,0	105	0,4559	0,0191
	48	265	11,7	35	0,9330	0,0194
	72	285	12,6	15	1,3010	0,0181
	110	300	13,3	0		
	140	300	13,3			
3%	12	135 × 10 ⁻⁴	4	190	0,2331	0,0194
	24	215	5,9	110	0,4705	0,0196
	48	290	8,6	35	0,9678	0,0200
	72	310	9,2	15	1,3358	0,0186
	110	325	9,6	0		
	134	325	9,6			
	142	325	9,6			

Die Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit sind auf Fig. 1 dargestellt. Die Kurven sind ganz ähnlich denen von *Wunderly*, nur dass dieser eine wirksamere Kohle, also rascheren Verlauf, hatte. Wie Tabelle IV lehrt, folgen die Kurven der Reaktion erster Ordnung (für ein Gleichgewicht). Nur in der halbproz. Lösung erscheint der Fortschritt der Reaktion etwas zu stark gebremst.

Nachdem nun aber die Gleichgewichtsinterpretation nicht aufrecht erhalten werden kann, müssen wir nach einer andern Deutung der ersten Ordnung suchen. Gewöhnlich werden Hemmungen des Reaktionsproduktes durch Geschwindigkeitsgleichungen dargestellt,

in denen jenes im Nenner auftritt¹⁾). Diese Ansätze können wir nicht brauchen, weil sie nicht zu einem Nullwerden der Geschwindigkeit führen, bevor der Ausgangsstoff erschöpft ist. Dagegen kommt man leicht auf dem folgenden, mir von Prof. E. Baur angegebenen Wege zum Ziel.

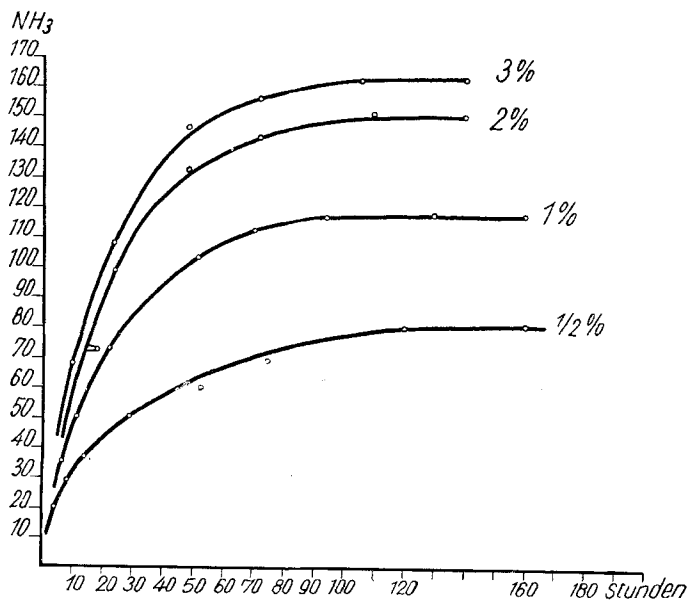


Fig. 1.

Wir stellen uns vor, die Kohle sei beständig gesättigt an Alanin. Dann wird die Zersetzung mit konstanter Geschwindigkeit vor sich gehen (wohlbekannt bei gewissen Fermentationsprozessen). Nehmen wir weiter an, dass die katalytische Kraft abnehme im Verhältnis der Menge des Reaktionsproduktes, so gelangen wir zu der Gleichung:

$$-\frac{dx}{dt} = A - kx$$

wobei x das verschwundene Alanin oder das gebildete NH_4 vorstellt. Indem wir schreiben:

$$-\frac{dx}{dt} = k(B - x)$$

und für die Umsatzgrenze $x = \xi$ setzen, erhalten wir wegen $A - k\xi = 0$

$$-\frac{dx}{dt} = k(\xi - x)$$

oder

$$0,43 k = \frac{1}{t} \log \frac{\xi}{\xi - x}$$

¹⁾ E. K. Rideal und H. S. Taylor, Catalysis, 2. Aufl., London 1926. Kap. IV. Ebenso auch bei Fermentation. Vgl. daselbst Kap. XIII.

Das ist die in der Tabelle IV ausgerechnete Konstante. Sie erweist sich, mit Ausnahme der halbproz. Lösung, als hinreichend konstant, scheint somit den gemessenen Vorgang richtig zu deuten.

Einfluss der Alanin-Menge auf die Umsatzgrenze.

Um zu untersuchen, ob die Umsatzgrenze einem Gleichgewicht entspricht, muss geprüft werden, ob die Konzentrationen der reagierenden Stoffe in dem durch das Massenwirkungsgesetz vorgeschriebenen Verhältnis stehen, ob nämlich der Ausdruck

$$\frac{(\text{NH}_4') (L')}{(A)}$$

konstant ist. L bedeutet die Konzentration des Lactates, A diejenige des Alanins in der Lösung. Nimmt man an, dass keine Nebenreaktionen vorkommen, oder dass dieselben quantitativ so zurücktreten, dass sie vernachlässigt werden können, so ist

$$(\text{NH}_4') = (L').$$

Für ein kleines Konzentrationsgebiet fand *Wunderly* den Ausdruck

$$\frac{(\text{NH}_4')^2}{(A)}$$

ungefähr konstant, wobei er aber die Konzentration der Aminosäure mehr indirekt schätzte, als wirklich bestimmte. Ich habe nun

1. das Konzentrationsgebiet bedeutend erweitert, und
2. das am Ende der Reaktion in der Lösung befindliche Alanin direkt bestimmt, indem die abfiltrierte Lösung zur Trockne verdampft und nach *Kjeldahl* analysiert wurde. Die nähere Beschreibung findet sich im Abschnitt „Analytisches“. Indem vorläufig die Annahme festgehalten wird, dass allfällige Nebenreaktionen zu vernachlässigen seien, ergeben sich für den Ausdruck

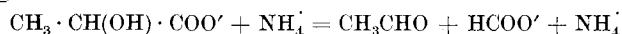
$$\frac{(\text{NH}_4')^2}{A} = k$$

die Werte der Tabelle V. Es zeigt sich, dass von einer Massenwirkungskonstante keine Rede ist. Namentlich bei den höheren Konzentrationen ist der Umsatz fast unabhängig vom unverbrauchten Alanin.

Nun könnte noch eingewendet werden, dass das Lactat durch eintretende Nebenreaktionen zum kleineren oder grösseren Teil verschwindet. Es war daher nötig, diesem Umstande besondere Aufmerksamkeit zuzuwenden. Hierbei wurden folgende Erfahrungen gemacht:

Nebenreaktionen.

Schon *Wunderly* hat bemerkt, dass bei der Alaninhydrolyse Acetaldehyd auftritt. Er nahm an, dass der Aldehyd aus folgender Umsetzung herrühre:



Es musste also geprüft werden, ob Formiat wirklich nachweisbar wäre. Dies war der Fall. Ausserdem zeigte sich, dass in der Lösung Carbonat enthalten war. Dann musste auch ein reduzierter Stoff da sein, wahrscheinlich Äthylalkohol. Auch dieser konnte nachgewiesen und bestimmt werden. Die erschöpfende Analyse des Reaktionsgutes gestaltet sich somit ziemlich umständlich. Es ist nötig, zunächst die benutzten Methoden genau anzugeben.

Analytisches.

1. Prüfung der Ausgangsstoffe.

a) Es wurden hauptsächlich die beiden oben genannten Sorten von Knochenkohle verwendet. Über den Aschengehalt und die (geringe) Herauslösung von Calciumphosphat vergleiche *K. Wunderly*. Beim Kochen der Kohle mit starker Natronlauge geht kein Ammoniak über.

b) Alanin: Präparat von *Kahlbaum*, α -Alanin inaktiv. Analysiert nach *Kjeldahl* ergab das Präparat 98% des Soll-Gehaltes. Alanin mit Natronlauge destilliert (unter den gleichen Bedingungen wie bei der Ammoniakbestimmung, siehe weiter unten) gibt keine Ammoniakabspaltung.

2. Qualitative analytische Prüfung im Reaktionsgut (im Filtrat von der Kohle).

a) Nachweis der Milchsäure (nach *Buchner* und *Meisenheimer*).

Das eingeeengte Filtrat wurde mit Bleicarbonat aufgekocht, filtriert und mit Schwefelwasserstoff das Bleisalz zersetzt. Dann wurde mit Zinkcarbonat in Siedehitze digeriert, filtriert und auf dem Wasserbade eingeeengt. Durch vorsichtige Zugabe von Alkohol wird die Abscheidung befördert. Das Zinklactat bildet Büschel von langgestreckten schmalen Prismen, mit der Endfläche rechtwinklig zur Längsachse. Die Kristalle wurden unter dem Mikroskop untersucht und verglichen mit aus Kaliumlactat hergestelltem Zinklactat.

b) Acetaldehyd.

Das Filtrat wird destilliert und das Destillat fällt mit p-Nitro-phenylhydrazinchlorhydrat, umkristallisiert und durch den Smp. 128° identifiziert.

c) Ameisensäure.

Das Filtrat wurde schwach alkalisch gemacht und eingeeengt, wobei die flüchtigen Anteile, wie Aldehyd und Alkohol weggehen. Dann wurde angesäuert und destilliert, wobei die Ameisensäure übergeht. Mit Quecksilber(II)chlorid erwärmt, schied die Lösung Quecksilber(I)chlorid aus.

d) Alkohol.

Das Filtrat wurde durch fraktionierte Destillation vom Aldehyd befreit und in konz. Kochsalzlösung destilliert. Zu 10 cm³ des Filtrates wurde ½ g p-Nitro-benzoylchlorid und 3 cm³ alkoholfreier Äther unter Schütteln mit Natronlauge zugesetzt bis zur bleibenden alkalischen Reaktion (Phenolphthalein). Der Äther wurde nach Abtrennung von der wässrigen Phase im Exsikkator verdunstet, wobei Kristalle von p-Nitrobenzoesäure-ester erhalten wurden. Smp. 57°. Ferner wurde der Alkohol auch durch die Jodoformprobe identifiziert. Zu 10 cm³ des Filtrates wurden 3 cm³ konz. Kaliumtrijodidlösung und 10 cm³ konz. Sodalösung gegeben und auf 60° erwärmt. Es scheiden sich sofort Jodoformkristalle aus.

3. Quantitative Bestimmungen.

a) Ammoniak.

20 cm³ vom Filtrat werden abpipettiert und zu 200 cm³ Wasser fliessen gelassen, mit 15-proz. Natronlauge alkalisch gemacht und etwa die Hälfte überdestilliert. Das

Ammoniak wurde in vorgelegter 0,1-n. H_2SO_4 aufgefangen und mit 0,1-n. NaOH zurücktitriert. Indikator Methylorange.

b) Alanin.

Das nicht umgesetzte, in der Lösung befindliche Alanin wurde bestimmt, indem in einer Kegelflasche 20 cm³ des Filtrates im Trockenschrank, unter Zusatz von etwas Schwefelsäure bis zur deutlichen sauren Reaktion, eingedampft wurden. Hierauf wird die Substanz im gleichen Gefäss mit Säuremischung nach *Kjeldahl* verbrannt, mit Wasser verdünnt und wie oben das Ammoniak bestimmt. Von diesem Wert ist derjenige abzuziehen, der bei der ersten Ammoniaktitration gefunden wurde.

In einigen Proben wurde auch das an der Kohle adsorbierte Alanin bestimmt, indem die Kohle in Oleum nach *Kjeldahl* behandelt und das Ammoniak, wie angegeben, titriert wurde. Die so an der Kohle gefundenen Alaninmengen stimmten überein mit denjenigen, die aus der Differenz von der Einwage und des übrigen Alanin in der Lösung zu berechnen sind.

Belege.

Einwage Alanin Mol/Liter	Alanin an der Kohle Mol/Liter bestimmt	Alanin an der Kohle Mol/Liter berechnet
0,1122	0,0390	0,0397
0,2244	0,0562	0,0550
0,3366	0,1000	0,0926

Hieraus geht hervor, dass die aus der Differenz berechneten Adsorptionswerte zuverlässig sind; desgleichen, dass die Stickstoffbilanz stimmt.

c) Aldehyd (nach *Ripper*).

20 cm³ des Filtrates wurden in einem kleinen Kolben zu 20 cm³ einer Kaliumbisulfatlösung fließen gelassen, die 12 g KHSO_3 im Liter enthält. Dann lässt man verkorkt $\frac{1}{4}$ Stunde stehen. Schliesslich wird die nicht gebundene schweflige Säure mit 0,1-n. Jodlösung zurücktitriert. Der unmittelbar vorher bestimmte Titer der Kaliumbisulfatlösung ergibt aus der Differenz den Verbrauch an Jodlösung, die der Aldehydmenge entspricht.

d) Ameisensäure.

Die Ameisensäure wurde mit Quecksilber(II)chlorid auf dem Wasserbade erwärmt, das ausgeschiedene Quecksilber(I)chlorid filtriert, gewaschen und dann in ein Becherglas gespült, mit 10 cm³ 0,1-n. Jodlösung versetzt und mit 0,1-n. Thiosulfatlösung zurücktitriert. (Indikator Stärkelösung.)

e) Kohlensäure.

Zu 10 cm³ des Filtrates werden 10 cm³ 0,1-n. Bariumhydroxydlösung fließen gelassen und mit 0,1-n. HCl mit Phenolphthalein auf Farblosigkeit zurücktitriert. Berechnung nach der Gleichung: $\text{OH}' + \text{HCO}_3' = \text{CO}_3'' + \text{H}_2\text{O}$.

f) Alkohol.

Die quantitative Bestimmung niedriger Alkoholkonzentrationen bereitete Schwierigkeiten. Die Literatur enthält darüber ungenügende Angaben. Durch das Entgegenkommen von Herrn Privat-Doz. Dr. *Eugen Herzfeld* (Vorstand des med.-chem. Institutes der med. Universitätsklinik Zürich) wurde ich mit folgendem Verfahren vertraut gemacht, das von ihm zu medizinischen Zwecken ausgearbeitet wurde, und welches ich mit seiner freundlichen Einwilligung, für die ich Herrn Dr. *Herzfeld* zu grossem Dank verpflichtet bin, wie folgt beschreibe:

50 cm³ des Filtrates werden nach Entfernung des Aldehydes¹⁾ in gesättigter Kochsalz-Lösung destilliert. Von diesem Destillat werden eine Reihe von Verdünnungen aufgestellt nach folgendem System:

10 cm³ des Destillates werden in einem Reagenzglas mit 10 cm³ Wasser versetzt, davon 10 cm³ abpipettiert in ein zweites Reagenzglas, wieder mit 10 cm³ Wasser verdünnt usw. Nun stellt man sich eine genau 1-proz. Lösung von Alkohol her, entnimmt derselben 10 cm³, fügt zu diesen im Reagenzglas 10 cm³ Wasser zu und macht Verdünnungen wie oben. Ausserdem stellt man sich eine zweite Reihe von Verdünnungen her, indem man ausgeht von 10 cm³ der 1-proz. Lösung und zu dieser 20 cm³ Wasser hinzufügt, davon 10 cm³ nimmt und mit diesen nach gleichem Verfahren Verdünnungen herstellt. Man erhält in der Serie der Reagenzgläser Lösungen mit dem abgerundeten Gehalt von:

50, 33, 25, 12, 8, 6, 4, 3, 2, 1,5, 1, 0,75 mg.

Die Reagenzgläser mit der passenden Reihe von Verdünnungen des zu bestimmenden Destillates und der Vergleichsverdünnungen werden mit je 2 cm³ Kaliumtrijodidlösung und 10 cm³ Sodalösung versetzt und in einem Drahtgestell $\frac{1}{4}$ Stunde in ein Wasserbad von 65–70° eingehängt. Hierauf lässt man einen Tag stehen und beobachtet dann, bei welcher Verdünnung sich eben noch Jodoformkrystalle ausscheiden. Die Schwelle lag bei meinen Bestimmungen zwischen 1,5 mg und 2,0 mg auf 10 cm³ Lösung. (Mit 2,5 mg ist der Jodoform-Niederschlag schon ausgiebig.) Nun wird der Gehalt im letzten positiven Reagenzglas der Destillatreihe mit dem Gehalt im letzten Reagenzglas der Kontrollreihe gleichgesetzt. Hierauf wird auf den Ausgangsgehalt umgerechnet.

Bei diesen Bestimmungen ist von grosser Wichtigkeit, dass nur frisch zubereitete, an Jod und Kaliumjodid gesättigte Lösungen verwendet werden. Die Sodalösung muss heiss gesättigt, dann abgekühlt sein.

Der vollständige Umsatz.

Mit Hilfe der vorgeschilderten Bestimmungsmethoden wurden die Daten der folgenden Tabelle V erhalten, die ein Bild über die Stoff-Bilanz nach eingetretenem Reaktionsstillstand geben. Über die Versuchsordnung, sowie über die Kohlenmenge und -art gibt die erste Spalte Aufschluss. Die zweite Spalte gibt die Einwage an Alanin in Mol. pro Liter ausgedrückt an. Die dritte Spalte: Alanin in der Lösung nach Ablauf der Reaktion, durch Analyse nach *Kjeldahl* bestimmt. Die 4., 5., 6., 7. und 8. Spalte: Ammoniak, Aldehyd, Kohlendioxyd, Ameisensäure und Alkohol, alle durch direkte Bestimmung erhalten. Die 9. Spalte gibt die Menge Alanin an, die an der Kohle absorbiert wurde (durch direkte Bestimmungen mehrfach kontrolliert, siehe „Analytisches“). Die 10. Spalte gibt die Werte des Lactates an, die aus der Differenz von Ammoniak – (CO₂ + Ameisensäure) erhalten wird. Die 11. Spalte gibt den Wert *k*, gerechnet aus

$$\frac{(L) (NH_4)}{A}$$

Die 12. Spalte schliesslich den Wert *k* gerechnet aus

$$\frac{(NH_4)^2}{A}$$

¹⁾ Vgl. unter 2 d). Wird Aldehyd nicht entfernt, oder ist noch Aceton zugegen, so fallen dieselben in der Kälte Jodoform. Wird dieses nach einigen Stunden abfiltriert, so kann im Filtrat Alkohol bestimmt werden, wie im Text angegeben.

Tabelle V.

Art und Menge der Kohle Versuchs-anordnung	Ein- wage Alanin Mol/Lt.	Unver- brauchtes Alanin in d. Lösg. Mol/Lt.	(NH ₄) in der Lösg. Mol/Lt.	Alde- hyd Mol/Lt.	CO ₂ Mol/Lt.	Amci- sen- saure Mol/Lt.	Alkohol Mol/Lt.	Alanin an der Kohle Mol/Lt.	Lactat = L MH ₂ -HCO ₂ -HCO ₃ Mol/Lt.	(NH ₄) ² (A)	(L)(MH ₂) (A)	$\frac{L}{M}$ Millimol/Lt. 100 g Kohle	$\frac{A}{M}$ Millim. Alanin 100 g Kohle
150 g Kohle/L	0,0561	0,0195	0,0125	0,0090	0,0080			0,0241		0,8000			
Kohle 02158	0,1122	0,0445	0,0175	0,0100	0,0100			0,0502		0,0690			
II	0,1684	0,0800	0,0195	0,0150	0,0140			0,0689		0,0480			
Rückfluss	0,2244	0,1165	0,0215	0,0160	0,0160			0,0864		0,0400			
150 g Kohle/L	0,0561	< 0,0010	0,0450	0,0175	0,0120	(0,005)		0,0111	0,0280				
Kohle 02155	0,1122	0,0155	0,0375	0,0190	0,0120	(0,005)		0,0392	0,0405	0,2120	0,150	27	26
Rückfluss	0,1683	0,0495	0,0605	0,0204	0,0170	(0,005)		0,0583	0,0385	0,0740	0,046	26	38,8
	0,2244	0,1050	0,0630	0,0200	0,0150	(0,005)		0,0564	0,0430	0,0206	0,026	29	37,6
150 g Kohle/L	0,1122	0,0165	0,0560	0,0160	0,0110	0,0050		0,0397	0,0400	0,1300	0,1340	27	26,5
	0,1684	0,0700	0,0635	0,0160	0,0140	0,0044	0,0054	0,0349	0,0451	0,0570	0,0450	30	23,2
Kohle 02155	0,2244	0,1070	0,0625	0,0160	0,0130	0,0050		0,0549	0,0445	0,0350	0,0260	30	36,5
	0,2805	0,1405	0,0650	0,0179	0,0110	0,0055	0,0054	0,0750	0,0485	0,0300	0,0225	32	50,0
Kohle 02155	0,3366	0,1770	0,0670	0,0160	0,0140	0,0060		0,0926	0,0470	0,0250	0,0178	31	61,5
Thermo- staten	0,3927	0,1867	0,0675	0,0179	0,0159	0,0070	0,0054	0,1385	0,0446	0,0240	0,0161	30	92,5
	0,4488	0,2350	0,0685	0,0160	0,0140	0,0060		0,1453	0,0485	0,0200	0,0147	32	97,5
	0,5049	0,2500	0,0690	0,0209	0,0140	0,0080	0,0054	0,1859	0,0470	0,0190	0,0130	31	124,0
	0,5610	0,3250	0,0685	0,0200	0,0170	0,0050		0,1675	0,0465	0,0146	0,0098	31	111,0
300 g Kohle/L	0,1122	0,0021	0,0857	0,0229	0,0140	0,0090		0,0244	0,0627	3,500	2,550	21	8,2
Kohle 02155	0,3366	0,0315	0,1125	0,0250	0,0170	0,0090	0,0090	0,1926	0,0865	0,400	0,310	29	64,3
450 g Kohle/L	0,3366	< 0,0010	0,1525	0,0240	0,0179	0,0067		0,1831	0,1279		19,500	29	46,0
Kohle 02155													
150 g Kohle/L	0,1122	0,0275	0,0450	0,0120	0,0080	0,0045		0,0397	0,0325	0,018	0,053		
Blutkohle													
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14

Man sieht zunächst, dass auch mit den korrigierten Werten für L eine Gleichgewichtskonstante nicht zu erzielen ist. Betrachtet man die Werte für das Lactat (Spalte 10), so sieht man, dass bei gleicher Menge Kohle, mit Steigen des gelösten Alanins, der Lactatgehalt nur wenig anwächst. Namentlich bei den höheren Alaninkonzentrationen bleibt das Anwachsen des Alaningehaltes fast stationär. Nur bei den Lösungen mit $\frac{1}{2}$ und 1% Alanin hat man einen stärkeren Gang des zugehörigen Ammonium- oder Lactatgehaltes. Bei den früher gebrachten Messungen mit der Kohle 02158 war der Gang stärker ausgeprägt als bei der Kohle 02155. Ebenso war er stärker bei der von *Wunderly* gebrauchten Kohle. Er war es, der den Anschein einer Massenwirkungskonstante hervorbrachte. Aber nun sehen wir, dass der Gang bei höheren Gehalten fast aufhört, jedenfalls viel zu klein wird. Jedoch wächst L mit steigender Kohlenmenge, und zwar fast proportional mit ihr, so dass

$$\frac{L}{M} \sim \text{konstant}$$

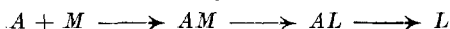
gilt.

Da die Alaninhydrolyse offenbar eine Wandreaktion ist, so wird man anzunehmen haben, dass für die Hydrolyse unmittelbar die Oberflächenkonzentration des an der Kohle adsorbierten Alanins bestimmend ist, also das Verhältnis $\frac{A}{M}$, wo A das adsorbierte Alanin und M die Kohlenmenge bedeutet. Die Werte von $\frac{L}{M}$ (verhältnismässige Konzentration von Lactat und Kohle) und diejenigen von $\frac{A}{M}$ (spezifische Adsorption des Alanins) sind in den Spalten 13 und 14 der Tabelle V verzeichnet. Man sieht unmittelbar, dass der Zuwachs von $\frac{A}{M}$ nur wenig auf $\frac{L}{M}$ einwirkt. Auf den Rat von Prof. *Baur* habe ich den Exponenten zu bestimmen gesucht durch Logarithmierung und graphische Ausgleichung. Man findet so, dass die Gleichung

$$\frac{(L)}{M} = 27,18 = 27,18 \frac{(A)}{M} 0,17$$

die Versuche einigermaßen darzustellen vermag, wie Fig. 2 zeigt, auf der diese Kurve und die Daten der Spalte 13 und 14 mit Ringpunkten eingetragen sind.

Nach Ansicht von Prof. *Baur* hat man zu denken, dass Alanin mit der Kohle eine Adsorptionsverbindung bildet. Diese erleidet die Hydrolyse. Das entstandene Lactat bildet wiederum eine Adsorptionsverbindung, die freies Lactat in die Lösung schickt. Dieser Vorgang lässt sich etwa wie folgt ausdrücken:



Um nun das Aufhören der Reaktion, lange vor Erreichen des Gleichgewichtes, zu erklären, muss man annehmen, dass die Kohle

aus zwei verschiedenen Anteilen besteht; einmal aus jenem Anteil, an dem das adsorbierte Alanin sitzt; ferner aus ausgezeichneten Stellen, an denen das Lactat sitzt. Die Umwandlung findet nun statt an den Berührungsstellen der gewöhnlichen Kohle-Oberfläche mit den ausgezeichneten Orten. Sobald diese ausgezeichneten Orte völlig besetzt sind, hört die Reaktion auf. Der Kohle kommt nicht eine konstante aktive Masse zu, sondern sie hat sozusagen eine Konzentration. Steigerung der Kohlenmenge bedingt eine Steigerung der Zahl der wirksamen Stellen und somit eine Konzentrationserhöhung von LM . Dieser entspricht eine erhöhte Dissoziationsspannung, gemessen durch die Lösungskonzentration L .

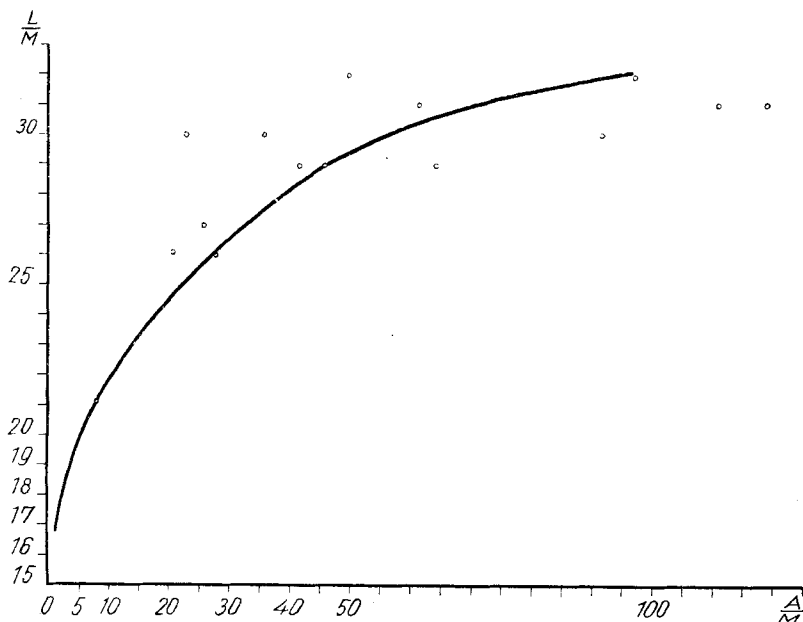


Fig. 2.

Dass man bei der heterogenen Katalyse aktive und inaktive, allgemeiner gesagt, Stellen von verschiedener Wirksamkeit hat, ist eine Erkenntnis, die sich in neuerer Zeit allgemein durchgesetzt hat¹⁾. Die Unterscheidung von Orten gänzlich verschiedenen Charakters an der reaktionsbestimmenden Wand scheint unumgänglich, um den eigentümlichen Stillstand des Umsatzes verstehen zu können.

Vielleicht noch wichtiger als diese quantitativen Verhältnisse ist die Auffindung der vier in der Tabelle V aufgeführten Neben-

¹⁾ Vgl. E. K. Rideal und H. S. Taylor, *Catalysis*, 2. Aufl., London 1926, Kap. IV.

produkte. Unter diesen beansprucht der Äthylalkohol das meiste Interesse. Dem schon von *Wunderly* nachgewiesenen Acetaldehyd, der ja aus Milchsäure so leicht entsteht (schon bei der Destillation von Milchsäure treten Spuren auf), entspricht die Ameisensäure (bzw. das Formiat); dem Äthylalkohol die Kohlensäure (bzw. das Carbonat).

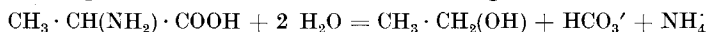
Das Auftreten dieser Nebenprodukte kann man sich aus folgenden Vorgängen erklären:

1. Das Alanin erleidet an der Kohle eine Hydrolyse und liefert milchsaures Ammonium. (Diesen Vorgang nennen wir Aminolyse).
2. Die Milchsäure spaltet sich in Aldehyd und Ameisensäure.
3. Der Aldehyd und die Ameisensäure liefern durch gegenseitige Umsetzung Äthylalkohol und Kohlensäure.

In Formeln:

1. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COO}' + \text{NH}_4$
2. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COO}' + \text{NH}_4 = \text{CH}_3 \cdot \text{COH} + \text{HCO}_2' + \text{NH}_4$
3. $\text{CH}_3 \cdot \text{COH} + \text{HCO}_2' + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2(\text{OH}) + \text{HCO}_3'$

Fasst man diese drei Gleichungen zusammen, so erhält man die Gleichung der alkoholischen Gärung des Alanins:



Diese Gleichung liefert ein Seitenstück zu der bekannten, von *Felix Ehrlich*¹⁾ entdeckten, alkoholischen Gärung der Aminosäuren mit Hefe.

Um diesen Gleichungen zu genügen, müsste nach Gleichung 2 der Aldehyd und die Ameisensäure in äquivalenten Mengen auftreten. Ebenso der Alkohol und die Kohlensäure. Bei der Betrachtung der Tabelle fällt sofort auf, dass die Versuche diese Äquivalenz nicht geben. Dagegen zeigt sich, dass eher eine Äquivalenz des Aldehydes mit der Kohlensäure und ebenso des Alkohols mit der Ameisensäure vorhanden ist. Nach Prof. *Baur* scheint die Bilanz auf folgenden Reaktionsweg hinzudeuten:

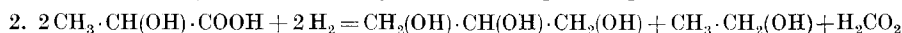
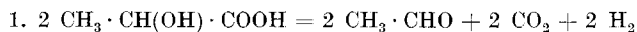
Wenn man Milchsäure zur Hälfte dehydriert und zur Hälfte hydriert, so erhält man einerseits Brenztraubensäure, andererseits Glycerin und als Zerfallsprodukte der Brenztraubensäure bekäme man Aldehyd und Kohlendioxyd. Auf der andern Seite ist Glycerin äquivalent mit Alkohol und Ameisensäure. Stellt man das in Formeln dar, so ergibt sich, mit den freien Säuren geschrieben, das folgende Bild.

1. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH} = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH} + \text{H}_2 = \text{CH}_3\text{CHO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2$
2. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH} + \text{H}_2 = \text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2(\text{OH}) = \text{CH}_3\text{CH}_2(\text{OH}) + \text{H}_2\text{CO}_2$

Nun aber zeigen die Bestimmungen, dass von den Endprodukten von 1) ungefähr doppelt soviel entsteht wie von 2). Hieraus

¹⁾ *Felix Ehrlich*, Die chem. Vorgänge bei der Hefegärung. Bioch. Z. **2**, 52 (1906).

ist zu schliessen, dass die andere Hälfte in Form von Glycerin (oder andern Reduktionsprodukten gleicher Stufe) im Reaktionsgut vorhanden sein muss, was in der Gleichung so zum Ausdruck zu bringen ist:



Die Frage, ob das durch die Gleichung geforderte Glycerin vorhanden ist, muss ich offen lassen, da die betreffenden quantitativen Beziehungen erst nach Abbruch der Versuche zum Vorschein kamen.

Es bedarf wohl kaum eines besonderen Hinweises, dass die bei der Aminolyse des Alanins sich abspielenden Vorgänge in nahe Beziehung treten zu denjenigen, welche in die Hefegärung des Zuckers hineinspielen.

Regeneration der Kohle.

Es war zu prüfen, ob die Kohle, nachdem sie durch den Umsatz selbst ihre Wirksamkeit eingebüsst hat, dauernd verdorben ist oder nicht. Ich habe zu diesem Zweck die gebrauchte Kohle abfiltriert und nochmals auf frische Alaninlösung einwirken lassen, einmal, nachdem die Kohle auf dem Filter gewaschen, ein zweites Mal, nachdem sie unausgewaschen unter einer Presse von anhaftender Lösung möglichst befreit worden war. Beide Kohlen wirkten gleich wie frische Kohle.

Tabelle VI.

Art der Kohle	Einwage Alanin in g	Verbrauch von cm^3 0,1-n. H_2SO_4 pro Gesamtvolumen	N in % der Einwage
Frische Kohle	10	150	13,3
Gebrauchte gewaschene Kohle	10	145	12,9
Gebrauchte ungewaschene Kohle	10	137,5	12,3

Zusätze.

Schon *Wunderly* hat die Frage geprüft, ob gleichionige Zusätze die Umsatzgrenze zurückdrängen, allenfalls in dem vom Massenwirkungsgesetz geforderten Ausmasse. Er findet in der Tat Hemmungen, aber schwächer für Ammoniumion als für Lactation, während das Massenwirkungsgesetz symmetrische Zurückdrängung vorschreiben würde. Auch bei einer Beeinträchtigung der katalytischen Kraft der Kohle durch die Reaktionsprodukte ist eine Hemmung des Umsatzes durch gleichionige Zusätze zu erwarten, doch braucht

die Wirkung für die beiden Ionen nicht gleich zu sein. Ich habe drei Versuche gemacht: mit Zusatz von Ammoniumchlorid, von Natriumlactat und von Ammoniumlactat. Das erste erwies sich als unschädlich, die Lactate hemmen, doch nicht so stark, wie man nach der Formel auf Seite 678 zu erwarten hätte. Nach viertägiger Reaktionszeit bekam ich folgende Umsätze:

Tabelle VII.

Zusammensetzung des Ansatzes (150 g/Lt.) Kohle 02155 Alanin 0,1122 Mol/Liter	Zuwachs des Ammoniumtiters Mol/Liter
ohne Zusätze	0,0560
Unter Zusatz von:	
Ammoniumchlorid 0,940 Mol/Lt. .	0,0545
Natriumlactat 0,446 Mol/Lt. . . .	0,0418
Ammoniumlactat 0,065 Mol/Lt. . .	0,0525

Eigentlich hätte durch den Lactat-Zusatz die Alaninhydrolyse völlig abgedrosselt werden müssen. Warum statt dessen nur eine mässige Hemmung eintritt, bleibt noch aufzuklären.

Zusammenfassung.

Es wird festgestellt, dass beim Erhitzen von Lösungen von Alanin mit Kohle (Knochenkohle) folgende Reaktionen eintreten:

1. Hydrolyse des Alanins zu milchsaurem Ammonium.
2. Die Hydrolyse kommt zum Stillstand, bevor alles Alanin umgesetzt ist.
3. Neben dem milchsauren Ammonium bildet sich Ammoniumcarbonat, Acetaldehyd, Ameisensäure und Äthylalkohol.

Die Arbeit wurde ausgeführt im Physikalisch-chemischen Institut der Eidg. Techn. Hochschule Zürich.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. E. Baur, unter dessen Leitung ich die Arbeit ausführen durfte, möchte ich für alle Mühe meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Zürich, Eidg. Techn. Hochschule.

Über die Einwirkung von Ameisensäure auf Phenäthyl-methyl-äthynyl-carbinol (das Acetylen-carbinol aus Phenäthyl-methyl-keton)

von H. Rupe und H. Hirsehmann.

(7. V. 31.)

Erwärmt man das Acetylen-carbinol, dargestellt aus Natriumphenäthyl-methyl-keton und Acetylgas, mit technischer, 86-proz. Ameisensäure, so findet eine lebhafte, spontane Reaktion statt,

die Wirkung für die beiden Ionen nicht gleich zu sein. Ich habe drei Versuche gemacht: mit Zusatz von Ammoniumchlorid, von Natriumlactat und von Ammoniumlactat. Das erste erwies sich als unschädlich, die Lactate hemmen, doch nicht so stark, wie man nach der Formel auf Seite 678 zu erwarten hätte. Nach viertägiger Reaktionszeit bekam ich folgende Umsätze:

Tabelle VII.

Zusammensetzung des Ansatzes (150 g/Lt.) Kohle 02155 Alanin 0,1122 Mol/Liter	Zuwachs des Ammoniumtiters Mol/Liter
ohne Zusätze	0,0560
Unter Zusatz von:	
Ammoniumchlorid 0,940 Mol/Lt. .	0,0545
Natriumlactat 0,446 Mol/Lt. . . .	0,0418
Ammoniumlactat 0,065 Mol/Lt. . .	0,0525

Eigentlich hätte durch den Lactat-Zusatz die Alaninhydrolyse völlig abgedrosselt werden müssen. Warum statt dessen nur eine mässige Hemmung eintritt, bleibt noch aufzuklären.

Zusammenfassung.

Es wird festgestellt, dass beim Erhitzen von Lösungen von Alanin mit Kohle (Knochenkohle) folgende Reaktionen eintreten:

1. Hydrolyse des Alanins zu milchsaurem Ammonium.
2. Die Hydrolyse kommt zum Stillstand, bevor alles Alanin umgesetzt ist.
3. Neben dem milchsauren Ammonium bildet sich Ammoniumcarbonat, Acetaldehyd, Ameisensäure und Äthylalkohol.

Die Arbeit wurde ausgeführt im Physikalisch-chemischen Institut der Eidg. Techn. Hochschule Zürich.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. E. Baur, unter dessen Leitung ich die Arbeit ausführen durfte, möchte ich für alle Mühe meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Zürich, Eidg. Techn. Hochschule.

Über die Einwirkung von Ameisensäure auf Phenäthyl-methyl-äthynyl-carbinol (das Acetylen-carbinol aus Phenäthyl-methyl-keton)

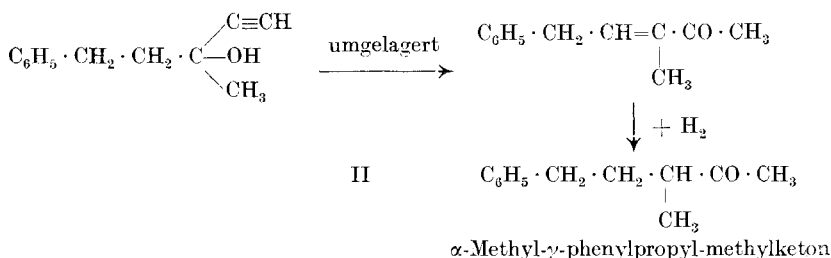
von H. Rupe und H. Hirsehmann.

(7. V. 31.)

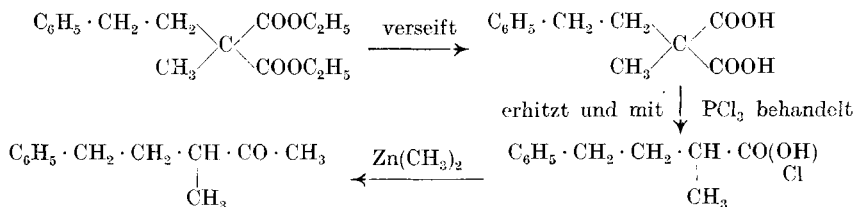
Erwärmt man das Acetylen-carbinol, dargestellt aus Natriumphenäthyl-methyl-keton und Acetylgas, mit technischer, 86-proz. Ameisensäure, so findet eine lebhafte, spontane Reaktion statt,

Der einzige Weg, der mit Sicherheit die Frage entscheiden liess, beruht in der Synthese des Ketones selbst, das hier zu erwarten gewesen wäre. Wir haben es aber vorgezogen, nicht das ungesättigte Derivat darzustellen, sondern das Hydrierungsprodukt, da ja unsere Verbindung aus dem Acetylen-carbinol des Benzyl-methyl-ketons sich leicht katalytisch reduzieren lässt. Das Reduktionsprodukt ist ebenfalls eine Carbonylverbindung, also voraussichtlich ein Keton. Das hat auch den grossen Vorteil, dass man nicht mit stereoisomeren ungesättigten Verbindungen zu arbeiten hat, da diese alle bei der Hydrierung dasselbe gesättigte Endprodukt liefern würden. Ausserdem sind die hydrierten Körper viel beständiger.

Das zunächst in Betracht kommende Keton II wäre das folgende gewesen:



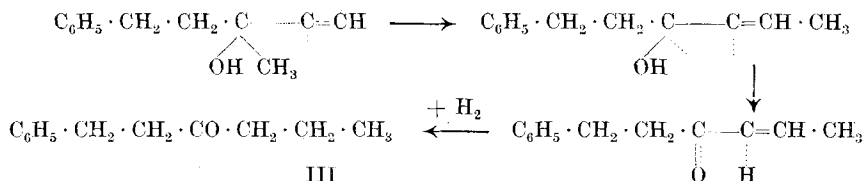
Der Körper wurde folgendermassen dargestellt: Phenyläthyl-methyl-malonsäure-ester wurde verseift und aus der entstandenen Phenyläthyl-methyl-malonsäure durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt eine Carboxylgruppe abgespalten. Das Chlorid der so erhaltenen γ -Phenyl- α -methyl-propionsäure wurde mit Zinkmethyl in Reaktion gebracht, wobei in befriedigender Ausbeute das gewünschte Keton entstand:



Der Siedepunkt dieses Körpers liegt etwa 4° höher als der unseres hydrierten Ketones, vor allem aber schmilzt sein Semicarbazon etwa 100° höher und sein Oxim ist fest, so dass eine Identität ausgeschlossen ist.

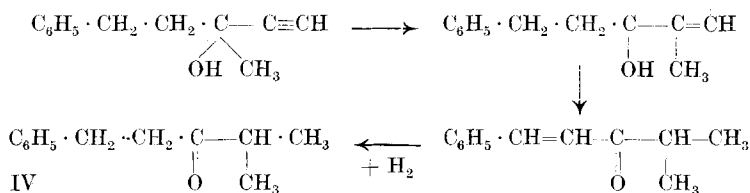
Nun durfte nicht die Möglichkeit ausser Acht gelassen werden, dass es bei dieser Umlagerung des Acetylen-carbinols auch zu einer Abwanderung der Methylgruppe kommen konnte. Hier sind verschiedene Fälle möglich:

Es entsteht zunächst durch Abwanderung der Methylgruppe an das endständige Kohlenstoffatom des Acetylenrestes ein ungesättigtes Keton über ein Zwischenprodukt, das dann bei der Hydrierung in das gesättigte Phenyläthyl-n-propylketon III übergeht:



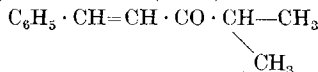
Dieses Keton wurde dargestellt durch Kondensation von Benzaldehyd mit Methyl-n-propyl-keton, das seinerseits aus Äthylacetessigester gewonnen werden konnte. Das hydrierte Produkt entsprach jedoch nicht dem gesuchten Keton. Es siedet ca. 10° höher als das in Frage kommende Derivat und sein Semicarbazon zeigt, aus Benzin umkrystallisiert, den Smp. 79° statt 71—73,5°. Der Schmelzpunkt des Gemisches mit dem Semicarbazon des fraglichen Umlagerungsproduktes liegt sehr viel tiefer, ausserdem wurde das Oxim dieses n-Propyl-ketons fest krystallinisch erhalten, während das Oxim des durch Umlagerung erhaltenen hydrierten Ketones auch nach ¾-jährigem Aufbewahren und unter Verwendung von Kältemischungen nicht fest erhalten werden konnte.

Eine weitere Möglichkeit bestand darin, dass die Abwanderung der Methylgruppe an das erste der beiden Kohlenstoffatome des Acetylenrestes stattgefunden hatte. Das würde zu folgenden Formeln führen:

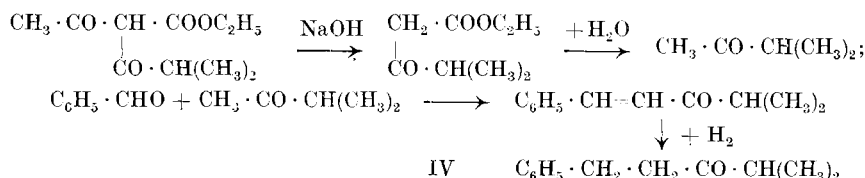


Der Körper wurde folgendermassen dargestellt: Methyl-isopropyl-keton, erhalten durch Spaltung des Einwirkungsproduktes von Isobuttersäure-chlorid auf Natriumacetessigester, wurde mit Benzaldehyd in alkalischer Lösung kondensiert¹⁾ und mit Nickelkatalysator reduziert. Das so erhaltene neue Phenyläthyl-isopropylketon IV:

¹⁾ wobei nach der Regel von *Harries* (B. 35, 3088 und 3549 (1902)) die Verbindung

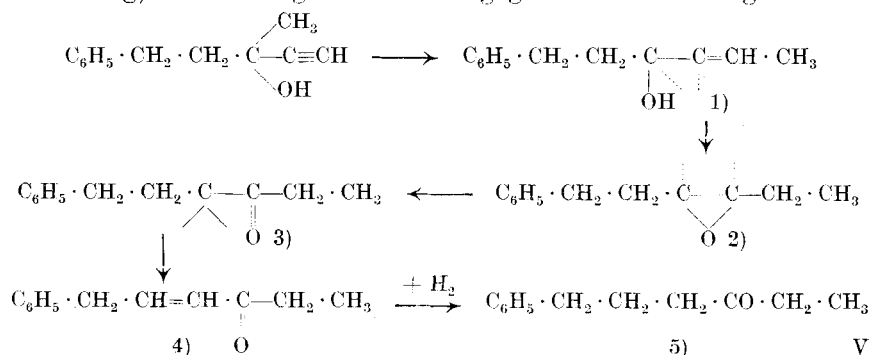


entsteht.



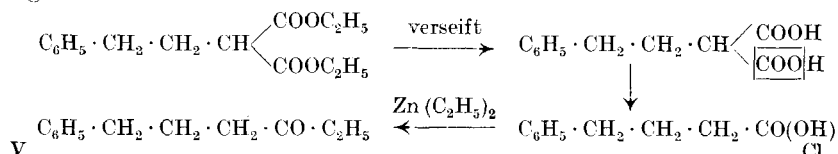
steht dem Hydroderivate des fraglichen Umlagerungsproduktes in seinen Eigenschaften sehr nahe. Sein Siedepunkt liegt unter 8 mm Druck zwischen 126—127°, während der des fraglichen Körpers unter gleichem Druck zwischen 123—124,5° liegt. Auch ist der Geruch täuschend ähnlich. Allein sein Semicarbazon schmilzt scharf etwa 20° höher (siehe experimenteller Teil).

Schliesslich blieb eine, wenn auch etwas entfernte Möglichkeit noch übrig, die im folgenden wiedergegeben werden mag:



1) Abwanderung der CH₃-Gruppe an das zweite Kohlenstoffatom der Acetylengruppe; Umformung der OH-Gruppe unter Bildung des intermediären Körpers (Oxyd) 2); Umlagerung zu 3), Bildung der Ketogruppe an neuer Stelle, und 4) Disproportionierung zum neuen ungesättigten Keton; 5) Reduktion zum gesättigten Keton.

Wie dem auch sei, — ob eine solche Umlagerung überhaupt in Frage kommt und theoretisch möglich ist, bleibe dahingestellt — wir haben versucht, dieses Keton, das Phenyl-n-propyl-äthylketon V auf folgende Weise darzustellen: Aus Phenyläthyl-malonsäure-ester wurde durch Verseifung die Phenyläthyl-malonsäure und durch Erhitzen der letzteren für sich zwecks Abspaltung einer Carboxylgruppe die γ-Phenyl-buttersäure dargestellt. Ihr Chlorid liess man auf Zinkäthyl einwirken und erhielt so das gesuchte Keton in guter Ausbeute:



Dieses neue Keton, das im Geruch etwas dem fraglichen Körper gleicht, hat einen etwa 15° höheren Siedepunkt, ferner schmilzt sein Semicarbazon beträchtlich höher (149°), so dass auch dieser Körper mit dem Umlagerungsprodukt aus dem Acetylen-carbinol bzw. dessen Hydrierungsprodukt nicht identisch sein kann.

Damit wären alle Möglichkeiten, welche für eine Ketoform in Betracht kommen, erschöpft, so dass vorläufig nichts anderes übrig bleibt, als anzunehmen, dass die ungesättigte Carbonylverbindung aus dem Acetylen-carbinol des Phenäthyl-methyl-ketones ein Aldehyd ist. Immerhin geben wir uns mit dem Resultat nicht zufrieden, sondern werden eine Untersuchung mit grösseren Mengen durchführen. Da das aber einige Zeit in Anspruch nehmen wird, so haben wir uns entschlossen, unsere synthetischen Versuche hier zunächst mitzuteilen.

Experimenteller Teil.

Benzylaceton

wurde durch katalytische Hydrierung von Benzalaceton in Gegenwart von frisch reduziertem Nickel dargestellt. Da das Reduktionsprodukt immer etwas Phenylbutanol enthielt, wurde das Rohprodukt mit Chromsäuremischung behandelt. Die Ausbeuten betrugen 90% der Theorie.

Phenyläthyl-methyl-äthinyl-carbinol (Acetylen-carbinol).

Das Acetylen-carbinol wurde in üblicher Weise dargestellt¹⁾, indem das Keton in Gegenwart von feingemahlenem Natriumamid in ätherischer Lösung in die Natriumverbindung übergeführt und diese dann mit Acetylen unter Druck behandelt wurde. Dann wurde mit Eiswasser zersetzt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, ausgeäthert und getrocknet. Zur Entfernung von unverändertem Keton wurde das rohe Öl mit der dreifachen Menge Natriumbisulfatlösung während 24 Stunden geschüttelt. Das reine Acetylen-carbinol ist ein schwach nach Rosen riechendes farbloses Öl vom Sdp. 125 bis 128° unter 10 mm Druck. Ausbeute: 85% der Theorie.

0,2383 g Subst. gaben 0,7222 g CO₂ und 0,1713 g H₂O

C ₁₂ H ₁₄ O	Ber. C 82,70	H 8,10%
	Gef. „ 82,65	„ 8,04%

Vermischt man das Acetylen-carbinol in alkoholischer Lösung mit ammoniakalischer Silberoxydlösung und dann vorsichtig mit Wasser, so scheidet sich nach längerem Stehen im Dunkeln die Silberverbindung aus.

¹⁾ H. Rupe und E. Kambli, Helv. **9**, 672 (1926); H. Rupe, W. Messmer und E. Kambli, Helv. **11**, 449 (1928); H. Rupe und L. Giesler, Helv. **11**, 656 (1928); H. Rupe, A. Wirz und P. Lotter, Helv. **11**, 965 (1928).

Umlagerung des Acetylen-carbinols in eine Carbonyl- verbindung.

Die Umlagerung erfolgt am besten bei Anwendung von technischer 86-proz. Ameisensäure. So wurden beispielsweise 40 g reines Carbinol mit 200 g dieser Ameisensäure 90 Minuten lang unter Rückfluss gekocht. Wie immer bei diesen Versuchen, wurde zu Beginn des Erhitzens eine lebhaft spontane Reaktion beobachtet, welche mehrere Minuten lang anhielt. Nach beendeter Reaktion wurde in Wasser gegossen, mit Soda neutralisiert und dann mit Äther extrahiert. Nach der üblichen weiteren Verarbeitung wurde zunächst unter 10 mm Druck ein Vorlauf erhalten, der bis 130° überging, die Menge entsprach 10—12% des angewandten Carbinols. Die Hauptfraktion wurde zwischen 130 bis 145° unter 10 mm aufgefangen und schwankte in der Ausbeute zwischen 23 und 43% vom angewandten Ausgangsprodukt. Zur Trennung der Isomeren wurde mehrere Stunden mit der dreifachen Menge Natriumbisulfit geschüttelt, die Bisulfitverbindung abfiltriert, mit Äther gründlich nachgewaschen und im Exsikkator getrocknet.

Verbindung aus dem Bisulfitderivat.

Der Körper bildete ein hellgelbes Öl, das unter 12 mm Druck zwischen 134—154° überdestillierte. Die Ausbeute war sehr gering. Das Öl wurde mit Semicarbazid-chlorhydrat und Kaliumacetat in alkoholischer Lösung behandelt, wobei zwei Semicarbazone erhalten wurden, welche durch fraktionierte Krystallisation von einander abgetrennt werden konnten. Das zuerst auskrystallisierende Semicarbazon besass den Smp. 191—192°. Aus der Mutterlauge schied sich später ein zweites Semicarbazon ab vom Smp. 146—147°. Die Menge des niedrig schmelzenden Semicarbazones war so gering, dass wir auf eine weitere Untersuchung verzichten mussten.

Semicarbazon vom Smp. 191—192°.

0,1519 g Subst. gaben 24,6 cm³ N₂ (15°; 732 mm)

C₁₃H₁₇ON₃ Ber. N 18,18, Gef. N 18,16%

Die Spaltung des Semicarbazons erfolgte durch Kochen mit Oxalsäure im Wasserdampfstrom, wobei knapp 2 g eines Öles erhalten wurden, das sehr leicht verharzte. Farbloses, angenehm riechendes Öl vom Sdp. 138—139° unter 9 mm Druck. Nach 14-tägigem Stehen in einer Kohlendioxydatmosphäre und unter Luftabschluss hatte es sich in eine dunkelblaue, harzige Masse verwandelt.

Der Aldehydnachweis mit fuchsin-schwefliger Säure fiel erst nach dreitägigem Stehen positiv aus, während das *Angeli-Rimini*-Reagens ein negatives Ergebnis zeitigte.

Die Hauptfraktion des bei der Umlagerung entstandenen Körpers, welcher nicht mit Bisulfit reagiert hatte, lieferte auch zwei Semicarbazone, das eine in kaltem Alkohol schwer löslich, vom Smp. 182°,

0,1282 g Subst. gaben 20,4 cm³ N₂ (11°; 730 mm)

C₁₃H₁₇ON₃ Ber. N 18,18, Gef. N 18,12%

und ein zweites in Alkohol relativ leicht lösliches Semicarbazon vom Smp. 148°. Das letztere wurde nur in kleiner Menge gewonnen. Der Mischschmelzpunkt mit dem Semicarbazon vom Smp. 146—147° (aus der über die Bisulfitverbindung gereinigten Fraktion) lag bei 132—135°.

Das schwerlösliche Semicarbazon vom Smp. 182° wurde durch kurzes Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbad zersetzt. Auf diese Weise wurde ein farbloses, angenehm riechendes Öl erhalten, welches nach mehrmaligem Rektifizieren unter 9 mm Druck zwischen 140—141,5° überdestillierte.

0,1672 g Subst. gaben 0,5063 g CO₂ und 0,1198 g H₂O

C₁₂H₁₄O Ber. C 82,70 H 8,10%

Gef. „ 82,59 „ 8,02%

Die bekannten Reaktionen zum Nachweis der Aldehydgruppe lieferten keine einwandfreien positiven Resultate:

1. Beim Stehen mit fuchsin-schwefliger Säure tritt die rote Farbe erst nach einigen Tagen deutlich auf;
2. Mit *Angeli-Rimini*-Reagens wurde nur eine gelbbraune Färbung erhalten;
3. Mit ammoniakalischer Silberoxydlösung bildete sich beim Erwärmen fast momentan ein schöner Silberspiegel.
4. Die Kondensation mit Hippursäure in Gegenwart von Natriumacetat und Essigsäure-anhydrid¹⁾ lieferte nur ein dunkelgefärbtes Öl, welches mit konz. Schwefelsäure eine braune, wenig charakteristische Färbung ergab.

Untersuchung des Vorlaufes, der bei der Umlagerung mit Ameisensäure entstanden war.

Eine qualitative Untersuchung dieser Flüssigkeit ergab, dass hier offenbar noch ein Acetylderivat vorlag, weil mit alkoholisch-ammoniakalischer Silberoxydlösung daraus eine weisse, käsige Silberverbindung entstand. 10 g der Fraktion lieferten 15 g Niederschlag, der abgesogen, mit Alkohol und Äther ausgewaschen und im Exsikkator getrocknet wurde. Nach Zusatz von 20 g Ammoniumrhodanid wurde er der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, wobei ein flüchtiges Öl überging. Nach mehrmaligem Fraktionieren wurden 8 g eines angenehm riechenden farblosen Öles erhalten vom Sdp. 98° unter 10 mm Druck. Die Analyse stimmte auf die Formel C₁₂H₁₂

¹⁾ W. M. Rodionow und A. J. Korolew, Z. angew. Ch. **42**, Nr. 47, 1091 (1929).

eines Kohlenwasserstoffs mit einer dreifachen und einer Doppel-Bindung:



0,0821 g Subst. gaben 0,4027 g CO_2 und 0,1192 g H_2O

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}$ Ber. C 92,25 H 7,75%

Gef. „ 92,14 „ 7,71%

Wir geben dem Körper diese Formel VI, ohne allerdings einen Beweis dafür erbringen zu können. Bei den Versuchen, die Substanz mit Kaliumpermanganat in sodaalkalischer Lösung zu oxydieren, wurde Benzoesäure als einziges Produkt erhalten.

Um die Konstitution des Körpers (Aldehyds?) aus dem Semicarbazon vom Smp. 182° aufzuklären, wurde zunächst die Oxydation mit Ozon versucht. Sie verlief ergebnislos, während die Oxydation mit Kaliumpermanganat bloss Benzoesäure lieferte. Es hätte hier eigentlich Phenylelessigsäure entstehen sollen, welche aber mit Kaliumpermanganat leicht weiter oxydiert wird zu Benzaldehyd, und in der Tat liess sich der Geruch dieses Aldehyds jedesmal feststellen, während Phenylelessigsäure mit Ozon offenbar vollkommen zerstört wurde (vgl. Abhandlung *H. Rupe* und *H. Hirschmann*, *Helv.* **14**, 49 (1931)).

Katalytische Hydrierung der Carbonylverbindung aus dem Semicarbazon vom Smp. 182° .

13 g der zu hydrierenden Substanz¹⁾, gelöst in 80 cm³ Alkohol und 40 cm³ Wasser und mit 20 g frisch reduziertem Nickelkatalysator versetzt, hatten in 2 Stunden die theoretisch erforderliche Menge von 1 Mol $\text{H}_2 = 1,8$ l aufgenommen. Es wurde vom Nickelkatalysator abgesaugt, mehrmals gut mit Alkohol ausgewaschen und der Alkohol des Filtrats am Birektifikator abdestilliert. Der Rückstand wurde nach dem Erkalten in Äther aufgenommen, mit geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet und nach dem Abdampfen des Lösungsmittels unter 12 mm Druck rektifiziert. Zwischen 132 bis 140° (Hauptfraktion 134 — 136°) gingen 12,2 g eines farblosen, leichtflüssigen Öles von angenehmem Geruch über. Zur Entfernung von nebenher entstandenem sek. Alkohol wurde mit *Beckmann'scher* Lösung (auf 5 Teile Aldehyd 8 Teile *Beckmann'sche* Mischung) oxydiert, indem man unter häufigem Schütteln auf dem Wasserbad auf ca. 40 — 45° eine halbe Stunde erwärmte und in üblicher Weise aufarbeitete. Nach dem Verjagen des Äthers gingen unter 8 mm

¹⁾ Der Körper, das Hauptprodukt der Umlagerung des Acetylen-carbinols, sei der Einfachheit halber hier immer als „Aldehyd“ bezeichnet.

zwischen 123—124,5° 10,7 g Reinprodukt über, dessen Geruch an Teerosen erinnert.

0,1452 g Subst. gaben 0,4348 g CO₂ und 0,1195 g H₂O

C₁₂H₁₀O Ber. C 81,76 H 9,16%

Gef. „ 81,67 „ 9,21%

Das Semicarbazon wurde mit 1,8 g Hydroderivat und 1,5 g Semicarbazid-chlorhydrat in wässrig-alkoholischer Lösung unter Zusatz von Kaliumacetat dargestellt. Nach 24-stündigem Stehen wurde mit Wasser versetzt, wobei das Semicarbazon ölig ausfiel, es wurde jeweils erst nach mehrtägigem Stehen fest. Auch wiederholte Umkrystallisationsversuche aus verdünntem Alkohol führten nicht zum Ziel, stets wurde ein öliges Produkt erhalten, das nur durch Animpfen in die feste Form übergeführt werden konnte. Es zeigte so den Smp. 80°. Aus Benzin umkrystallisiert, zeigte das Semicarbazon merkwürdigerweise den Smp. 71—73,5° (weisse Stäbchen unter dem Mikroskop).

0,2141 g Subst. gaben 32,20 cm³ N₂ (11°; 741 mm)

C₁₃H₁₉ON₃ Ber. N 18,02 Gef. N 17,94%

Das Oxim wurde dargestellt aus 1,8 g Hydrierungsprodukt und 1,4 g Hydroxylamin-chlorhydrat, 20 cm³ Alkohol und 3 g Kaliumhydroxyd. Wurde kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, 24 Stunden stehen gelassen und mit Eiswasser versetzt, so fiel das Oxim ölig aus. Es wurde mit Äther extrahiert und der ätherische Auszug über geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet; die Destillation im Vakuum nach dem Verjagen des Lösungsmittels ergab beim Sdp. 158—162° unter 9 mm ein zähflüssiges, schwachgelbes Öl von unangenehmem Geruch. Ausbeute: quantitativ.

0,1842 g Subst. gaben 11,85 cm³ N₂ (t 12°; b 744 mm)

C₁₂H₁₇ON Ber. N 7,33 Gef. N 7,25%

Es wurde versucht, aus dem Oxim 1 Mol Wasser abzuspalten, um eventuell zum Nitril zu gelangen. Mehrstündiges Kochen mit Essigsäure-anhydrid und Kaliumacetat unter Rückfluss vermochten jedoch nicht, den Körper zu verändern.

Bemerkenswert ist ferner, dass, im Gegensatz zu den Oximen der im folgenden beschriebenen synthetisch dargestellten Ketone, dieses Oxim auch nach 9-monatlichem Stehen nicht fest erhalten werden konnte.

Zum Nachweis der Aldehydnatur der hydrierten Carbonylverbindung versuchten wir folgende Reaktionen:

1. Nachweis mit fuchsinschwefliger Säure; wurde erst nach 4 Tagen positiv.
2. Kondensation mit Hippursäure¹⁾ verlief ebenfalls negativ.
3. Reaktion von *Angeli-Rimini* in isopropylalkoholischer Lösung ergab auch kein einwandfreies Ergebnis.
4. Kondensation mit p-Dimethylamino-benzal-aceton (das sich nach unseren Erfahrungen vorzüglich für solche Kondensationen eignet), negativ.

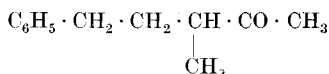
¹⁾ Z. angew. Ch. **42**, Nr. 47, 1091 (1929).

Die Möglichkeit der Ketongruppierung $R \cdot CO \cdot CH_3$ versuchten wir folgendermassen nachzuweisen:

1. Kondensation mit p-Dimethylamino-benzaldehyd, negativ.
2. Oxydation mit Natriumhypobromit zur entsprechenden Säure¹⁾. Die zu oxydierende Substanz blieb unverändert.

Synthese des α -Methyl- α -phenäthyl-acetons.

(1-Phenyl-3-methyl-pentan-4-on)



Wir stellten zunächst Phenyläthyl-methyl-malonsäure dar²⁾. Durch Verseifung des Esters entstand die freie Säure, welche durch Erhitzen auf 165—170° in α -Methyl- γ -phenyl-buttersäure übergeführt wurde; hieraus wurde mit Phosphortrichlorid in einer Ausbeute von 97,5% der Theorie das Säurechlorid dargestellt, welches ein Öl vom Sdp. 128—129° unter 8 mm Druck bildete.

Aus 10 g Zink-Kupferpaar und 20 g Methyljodid wurde in üblicher Weise Zinkmethyl dargestellt, auf welches man 26 g Säurechlorid einwirken liess.

Nach Zugabe des gesamten Säurechlorides, welches, im gleichen Volumen absoluten Benzols gelöst, zugetropft wurde, nahm man das Reaktionsgefäss aus der Kältemischung und liess es bei Zimmertemperatur stehen. Nach 30 Minuten setzte plötzlich eine heftige spontane Reaktion ein, die nach kurzer Zeit nachliess. Das Gemisch hatte sich schön dunkelrot gefärbt.

Nun wurde mit Eis versetzt, das sich absetzende schwere Öl in Äther aufgenommen, der Ätherextrakt mehrmals mit Sodalösung durchgeschüttelt und über geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels wurde im Vakuum unter 8 mm Druck destilliert:

Vorlauf bis 80° Benzol

Hauptfraktion: 127—128°, 18,8 g eines farblosen Öles von unangenehmem Geruch

0,1368 g Subst. gaben 0,4105 g CO₂ und 0,1126 g H₂O

C₁₂H₁₆O Ber. C 81,76 H 9,16%

Gef. „ 81,84 „ 9,21%

Semicarbazon: 3,5 g des Ketones wurden mit 2,5 g Semicarbazid-chlorhydrat und 3 g Kaliumacetat versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Nach dem Verdünnen mit Wasser fiel das Semicarbazon ölig aus, es wurde mit Äther extrahiert und aus Alkohol umkrystallisiert. Weisses Krystallpulver (unterm Mikroskop langgestreckte rechteckige Krystalle) vom Smp. 180° (sintert schon bei 162°).

0,0976 g Subst. gaben 15 cm³ N₂ (11,5°; 743 mm)

C₁₃H₁₉ON₃ Ber. N 18,02 Gef. N 18,17%.

Oxim: 1,8 g Keton und 1,4 g Hydroxylamin-chlorhydrat in 20 cm³ Alkohol und 3 g Kaliumhydroxyd wurden kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, 24 Stunden stehen

¹⁾ H. Rupe und H. Hirschmann, Helv. 11, 1197 (1928).

²⁾ G. Wolfsleben, Diss. Basel 1913, S. 37.

gelassen und mit Eiswasser versetzt. Das Oxim fiel ölig aus. In Äther aufgenommen, über geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum destilliert:

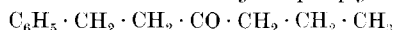
Siedepunkt unter 7 mm Druck: 154—158°, zähflüssiges, schwachgelbliches Öl in quantitativer Ausbeute.

Aus Benzol lässt sich das Oxim in rosettenförmig angeordneten Krystallnadeln vom Smp. 95—96° erhalten.

0,1445 g Subst. gaben 9,30 cm³ N₂ (10°, 742 mm)

C₁₂H₁₇ON Ber. N 7,33 Gef. N 7,45%

Synthese des Phenäthyl-n-propylketons.



Benzal-methyl-propyl-ke-ton wurde dargestellt durch Kondensation von Benzaldehyd mit Methyl-n-propylketon, das seinerseits aus Äthylacetessigester¹⁾ gewonnen werden konnte. Nach der Regel von *Harries*²⁾ musste mit Alkalilauge ein Keton mit normaler Kette entstehen von der Formel:



α-Benzalderivat des Methyl-n-propylketons.

27 g Methyl-propyl-ke-ton und 35 g Benzaldehyd wurden mit 13 g 10-proz. Natronlauge in 390 cm³ Wasser 8 Tage lang geschüttelt. Das Kondensationsprodukt wurde in Äther aufgenommen und nach dem Verdampfen des letzteren im Vakuum fraktioniert. 52 g Rohprodukt ergaben bei der Destillation unter 10 mm zwischen 135 und 140° 48 g eines angenehm riechenden farblosen Öles.

Hydrierung zu Phenäthyl-n-propylketon.



33 g Keton, in 140 cm³ Alkohol und 50 cm³ Wasser gelöst und mit 25 g frisch reduziertem Nickelkatalysator versetzt, nahmen innert 2 Stunden und 10 Min. 4,2 l Wasserstoff auf (theor. 4,55 l). Vom Nickelkatalysator wurde abfiltriert, der Katalysator mit Alkohol gut ausgewaschen, das Filtrat auf dem Wasserbad am Birektifikator vom Alkohol befreit und nach dem Versetzen mit Wasser mit Äther extrahiert.

Nach dem Trocknen über geglühtem Magnesiumsulfat wurde das vom Lösungsmittel und von Spuren von Alkohol befreite Produkt (Erhitzen im Ölbad auf 80° und Evakuieren) mit *Beckmann'scher* Lösung in üblicher Weise oxydiert und nach bekannter Aufarbeitung unter 10 mm Druck destilliert:

Zwischen 130—133° gingen ca. 40 g eines angenehm riechenden farblosen Öles über, das sich nach 24-stündigem Stehen schwach gelb verfärbte.

Die Rektifikation unter 8 mm Druck ergab ein Öl vom Siedepunkt 133—135°.

0,1527 g Subst. gaben 0,4574 g CO₂ und 0,1238 g H₂O

C₁₂H₁₆O Ber. C 81,76 H 9,16%

Gef. „ 81,69 „ 9,07%

¹⁾ *A. Michael* und *K. Wolgast*, B **42**, 3177 (1909).

²⁾ Ber. **35**, 3088 und 3549 (1902).

Semicarbazon: in üblicher Weise mit Semicarbazid-chlorhydrat und Kalium-acetat in alkoholischer Lösung dargestellt, zeigte aus Benzin umkrystallisiert, den Smp. 79° (fängt bei 71° an zu sintern); weisse, glänzende Schuppen. Mischschmelzpunkt mit aus Benzin umkrystallisiertem Semicarbazon des hydrierten Umlagerungsaldehyds (Smp. 71—73,5°): sintert bei 45° und ist bei 60° klar geschmolzen.

0,1792 g Substanz gaben 27,5 cm³ N₂ (11°; 741 mm)

C₁₃H₁₉ON₃ Ber. N 18,02 Gef. N 18,13%

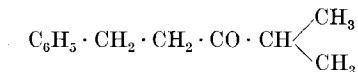
Oxim: in bekannter Weise mit Hydroxylamin in stark alkalischer Lösung dargestellt, zeigt rein den Sdp. 162—165° unter 8 mm Druck. Es bildete ein farbloses, dickes Öl, das nach mehrwöchentlichem Stehen zu einer wachsartigen, krystallinen Masse (unterm Mikroskop längliche, rechteckige Krystalle) vom Smp. 43° (fängt schon bei 30° an zu sintern) erstarrte.

0,1972 g Subst. gaben 12,70 cm³ N₂ (11°; 744 mm)

C₁₂H₁₇ON Ber. N 7,33 Gef. N 7,43%

Es gelang uns nicht, den Körper umzukrystallisieren, er war in allen Lösungsmitteln zu leicht löslich.

Synthese des Phenyläthyl-isopropyl-ketons.



Isopropyl-acetessigester wurde nach *Bouveault* und *Bongert*¹⁾ aus Natriumacetessigester und Isobuttersäure-chlorid erhalten. Die Ausbeute ist sehr mangelhaft, weil sehr viel Enolester entsteht, aus welchem der Ketoester nur in verhältnismässig geringer Menge zu erhalten war. Die Spaltung des Isobutyryl-acetessigesters wurde mit Sodalösung durchgeführt. Aus 30 g wurden 10 g Methyl-isopropylketon erhalten.

Kondensation des Methyl-isopropyl-ketons mit Benzaldehyd:

8,5 g Methyl-isopropylketon, 11,1 g Benzaldehyd, 130 cm³ Wasser und 4,25 g 20-proz. Natronlauge wurden 120 Stunden lang geschüttelt, dann mit verdünnter Salzsäure neutralisiert und wiederholt ausgeäthert. Die Ausbeute betrug 10,5 g Kondensationsprodukt, das unter 10 mm zwischen 145—150° überging. Die Rektifikation unter 8 mm Druck ergab ein konstant zwischen 139—141° siedendes Produkt von farbloser bis blassgelber Farbe und angenehmem Geruch.

Hydrierung des Benzalderivates.

16,2 g Kondensationsprodukt, in 110 cm³ Alkohol und 75 cm³ Wasser gelöst, wurden mit 20 g frisch reduziertem Nickelkatalysator versetzt und hydriert. Von der theoretisch erforderlichen Wasserstoffmenge von 2,23 l wurden innert 2 Stunden 2 Liter absorbiert; die Hydrierung kam nach dieser Zeit zum Stillstand. Das Hydriergemisch wurde dann der Destillation mit Wasserdampf unterworfen

¹⁾ Bl. [3], 27, 1044 (1902).

und in üblicher Weise aufgearbeitet: Extraktion mit Äther, Evakuierung des Rückstandes im Ölbad bei 80° zur Beseitigung der letzten Spuren von Alkohol und Oxydation mit *Beckmann*'scher Mischung. Das so behandelte Keton destillierte unter 8 mm Druck ohne nennenswerten Vorlauf zwischen 126—127° über als blassgelbes, angenehm riechendes Öl. Ausbeute 12 g.

Eine nochmalige Destillation ergab denselben Siedepunkt.

0,2110 g Subst. gaben 0,6313 g CO₂ und 0,1716 g H₂O

C₁₂H₁₆O Ber. C 81,76 H 9,16%

Gef. „ 81,64 „ 9,10%

Semicarbazon: dargestellt aus 3,5 g Keton und der entsprechenden Menge Semicarbazid-chlorhydrat und Kaliumacetat in wässrig-alkoholischer Lösung. Nach 24-stündigem Stehen schied sich das Semicarbazon auf Zusatz von Wasser ölig aus, wurde aber nach wiederholtem Auswaschen mit Wasser und Reiben mit dem Glasstab innert kurzer Zeit fest. Aus verdünntem wässrigem Alkohol umkrystallisiert, scheidet es sich in kleinen weissen Nadelchen aus, die scharf zwischen 93 und 94° schmelzen. Der Mischschmelzpunkt mit dem Semicarbazon des hydrierten Umlagerungsaldchyds lag zwischen 72 und 74°.

0,1472 g Subst. gaben 23,10 cm³ N₂ (13°; 745 mm)

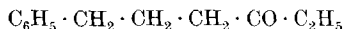
C₁₃H₁₉ON₃ Ber. N 18,02 Gef. N 18,00%

Das Oxim wurde in üblicher Weise mit Hydroxylamin-chlorhydrat in stark alkalischer Lösung dargestellt. Die Umsetzung geht quantitativ vor sich. Das Reaktionsprodukt bildet ein dickflüssiges Öl, farblos, vom Sdp. 156—158° unter 8 mm. Auch nach längerem Stehen in Kältemischung war es nicht fest zu erhalten.

0,2146 g Subst. gaben 13,15 cm³ N₂ (12°; 739 mm)

C₁₂H₁₇ON Ber. N 7,33 Gef. N 7,04%

Synthese des Phenylpropyl-äthylketons.



In bereits beschriebener Weise wurde nach *Wolfsleben*¹⁾ der Phenyläthyl-malonsäure-ester dargestellt. Durch Erwärmen auf dem Wasserbad mit 20-proz. Kalilauge erhält man in quantitativer Ausbeute die Phenyläthyl-malonsäure vom Smp. 130—131°, welche, im Ölbad ca. 30 Minuten auf 160—165° erhitzt, unter lebhafter Kohlendioxydentwicklung in γ -Phenyl-buttersäure übergeht. Letztere wurde nach Vorschrift von *Kipping* und *Hill*²⁾ mit Phosphorpentachlorid in ihr Säurechlorid übergeführt und das Chlorid mit Zinkäthyl in Reaktion gebracht.

Zu 35 g frisch destilliertem Zinkäthyl, mit 50 cm³ absolutem Benzol verdünnt, liess man unter guter Kühlung mit Eis-Kochsalzgemisch langsam 100 g γ -Phenyl-buttersäure-chlorid, gelöst in 50 cm³ absolutem Benzol, zutropfen. Nach Beendigung der lebhaften Reaktion liess man noch 30 Minuten stehen, zersetzte mit Eisstücken und destillierte die schwach alkalisch gemachte Lösung mit Wasserdampf. Das übergegangene Keton wurde in bekannter Weise isoliert

¹⁾ *G. Wolfsleben*, Diss. Basel 1913, S. 36.

²⁾ Soc. **75**, 147 (1899).

und nach dem Trocknen unter vermindertem Druck destilliert. Unter 10 mm Druck gingen zwischen 137—140° ca. 40 g eines farblosen, angenehm riechenden Öles über.

0,1854 g Subst. gaben 0,5553 g CO₂ und 0,1526 g H₂O

C₁₂H₁₆O Ber. C 81,76 H 9,16%,

Gef. „ 81,68 „ 9,21%.

Semicarbazon: in alkoholischer Lösung mit äquivalenten Mengen Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat dargestellt, aus Alkohol umkrystallisiert, weisse, rechteckige, zu kleinen Rosetten angeordnete Krystalle vom Smp. 149°.

0,1196 g Subst. gaben 18,75 cm³ N₂ (12°; 739 mm)

C₁₃H₁₉ON₃ Ber. N 18,02 Gef. N 17,97%.

Basel, Anstalt für organische Chemie.

4-Methyl-1-äthynyl-cyclohexanol und seine Umwandlung zum 4-Methyl-cyclohexen-methyl-ke-ton

von H. Rupe und Fr. Kuenzy.

(7. V. 31.)

4-Methyl-cyclohexanon I liefert mit Acetylen in Gegenwart von Natriumamid den tertiären Acetylen-alkohol II, allerdings sind die Ausbeuten nicht sehr gut, da es sich nicht vermeiden lässt, dass unter dem Einflusse des Natriumamides (Natriummetall wirkt noch ungünstiger) ein γ -Glycol sich bildet. Die Umlagerung des Acetylen-carbinols beim Erwärmen mit Ameisensäure verläuft sehr glatt und führt zu einem Keton, 4-Methyl-cyclohexen-methyl-ke-ton III, ein Aldehyd scheint nicht gebildet zu werden. Dieser Körper wurde bereits von Wallach¹⁾ beschrieben, er liess sich leicht mit Nickelkatalysator hydrieren zum gesättigten Keton IV, auch dieses hat Wallach²⁾ schon dargestellt. Das Hydrierungsprodukt lieferte beim Behandeln mit Bromlauge eine Säure in guter Ausbeute, nämlich Hexahydro-p-toluylsäure V in der festen und flüssigen Form, die erstere konnte genau mit einer synthetischen Säure verglichen werden, die flüssige wurde durch ihr Amid charakterisiert. Ausserdem ergab auch das ungesättigte Keton bei der Oxydation mit Bromlauge eine Tetrahydro-toluylsäure VI, welche sich als identisch erwies mit der von Einhorn und Willstätter³⁾ schon beschriebenen Säure. An der Konstitution des Umlagerungs-

¹⁾ Wallach, A. **360**, 53 (1008); **365**, 272 (1909); **374**, 206 (1910).

²⁾ A. **381**, 91 (1911).

³⁾ A. **208**, 163 (1894). Der dort angegebene Schmelzpunkt stimmt mit dem von uns gefundenen überein.

und nach dem Trocknen unter vermindertem Druck destilliert. Unter 10 mm Druck gingen zwischen 137—140° ca. 40 g eines farblosen, angenehm riechenden Öles über.

0,1854 g Subst. gaben 0,5553 g CO₂ und 0,1526 g H₂O

C₁₂H₁₆O Ber. C 81,76 H 9,16%,

Gef. „ 81,68 „ 9,21%.

Semicarbazon: in alkoholischer Lösung mit äquivalenten Mengen Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat dargestellt, aus Alkohol umkrystallisiert, weisse, rechteckige, zu kleinen Rosetten angeordnete Krystalle vom Smp. 149°.

0,1196 g Subst. gaben 18,75 cm³ N₂ (12°; 739 mm)

C₁₃H₁₉ON₃ Ber. N 18,02 Gef. N 17,97%.

Basel, Anstalt für organische Chemie.

4-Methyl-1-äthynyl-cyclohexanol und seine Umwandlung zum 4-Methyl-cyclohexen-methyl-ke-ton

von H. Rupe und Fr. Kuenzy.

(7. V. 31.)

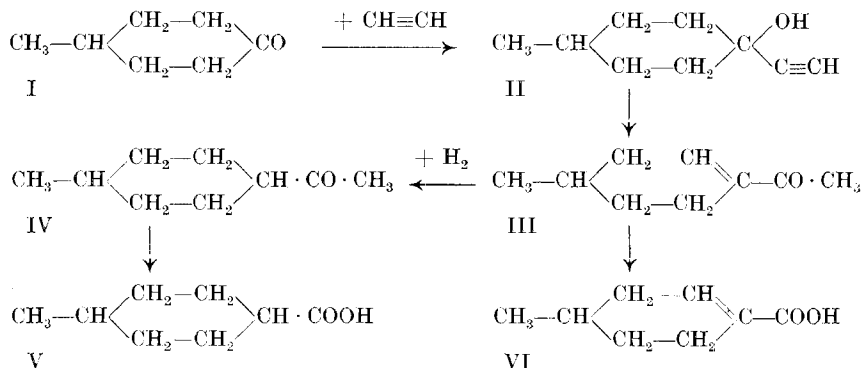
4-Methyl-cyclohexanon I liefert mit Acetylen in Gegenwart von Natriumamid den tertiären Acetylen-alkohol II, allerdings sind die Ausbeuten nicht sehr gut, da es sich nicht vermeiden lässt, dass unter dem Einflusse des Natriumamides (Natriummetall wirkt noch ungünstiger) ein γ -Glycol sich bildet. Die Umlagerung des Acetylen-carbinols beim Erwärmen mit Ameisensäure verläuft sehr glatt und führt zu einem Keton, 4-Methyl-cyclohexen-methyl-ke-ton III, ein Aldehyd scheint nicht gebildet zu werden. Dieser Körper wurde bereits von Wallach¹⁾ beschrieben, er liess sich leicht mit Nickelkatalysator hydrieren zum gesättigten Keton IV, auch dieses hat Wallach²⁾ schon dargestellt. Das Hydrierungsprodukt lieferte beim Behandeln mit Bromlauge eine Säure in guter Ausbeute, nämlich Hexahydro-p-toluylsäure V in der festen und flüssigen Form, die erstere konnte genau mit einer synthetischen Säure verglichen werden, die flüssige wurde durch ihr Amid charakterisiert. Ausserdem ergab auch das ungesättigte Keton bei der Oxydation mit Bromlauge eine Tetrahydro-toluylsäure VI, welche sich als identisch erwies mit der von Einhorn und Willstätter³⁾ schon beschriebenen Säure. An der Konstitution des Umlagerungs-

¹⁾ Wallach, A. **360**, 53 (1008); **365**, 272 (1909); **374**, 206 (1910).

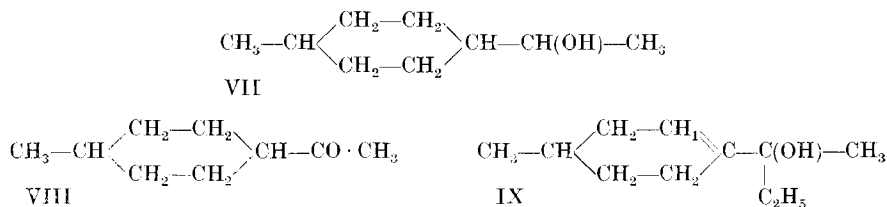
²⁾ A. **381**, 91 (1911).

³⁾ A. **208**, 163 (1894). Der dort angegebene Schmelzpunkt stimmt mit dem von uns gefundenen überein.

produktes des Acetylen-carbinols aus 4-Methyl-cyclohexanon ist also nicht zu zweifeln.



Bei der Hydrierung des ungesättigten Ketones entsteht oft in grosser Menge der vollkommen gesättigte sekundäre Alkohol VII, doch gelang es auch einmal das hydrierte Keton als Hauptprodukt zu erhalten (VIII). Es hängt offenbar von den Versuchsbedingungen ab, ob mehr von dem einen oder von dem anderen Hydrierungsprodukt entsteht. Magnesium-äthyl-bromid erzeugt einen tertiären Alkohol (IX) (Acetylerster); eine 1,4-Addition, welche auch in Betracht zu ziehen gewesen wäre (sie hätte ein Keton ergeben), fand also nicht statt.



Experimenteller Teil.

4-Methyl-1-äthynyl-cyclohexanol (II).

Zur Verwendung gelangte technisches 4-Methyl-cyclohexanon¹⁾, es wurde durch Überführung in seine schön krystallisierende Bisulfitverbindung gereinigt.

20 g fein gemahlenes Natriumamid, in 150 g absoluten Äthers suspendiert, wurden unter guter Kühlung und starkem Rühren (2 Liter-Flasche mit Aufsatz, Tropftrichter und Rührer) tropfenweise mit 50 g 4-Methyl-cyclohexanon versetzt. Die Flüssigkeit beginnt sich langsam milchig zu trüben, es entwickelt sich reichlich Ammoniak. Gegen das Ende der Reaktion, welche mehrere Stunden in

¹⁾ Von der Firma *Poulenc Frères* in Paris bezogen.

Anspruch nimmt, lässt man den Kolbeninhalt sich auf Raumtemperatur erwärmen. Nachdem durch kurzes Evakuieren das Ammoniak möglichst entfernt worden ist, wurde unter Schütteln und Kühlung gereinigtes Acetylgas eingeleitet, man schüttelt dann noch eine Stunde unter Druck und lässt die Flasche unter 10 mm Quecksilberdruck über Nacht stehen. Dann wird mit Eis und verdünnter Salzsäure zersetzt und ausgeäthert, die ätherische Lösung wird 1—2 Stunden mit etwas Bisulfitlösung geschüttelt, um unverändertes Keton zu entfernen, die Bisulfitverbindung wird abgesogen und mit Äther nachgewaschen. Die Destillation unter 11 mm Druck lieferte ein schon ziemlich reines Produkt vom Sdp. 80°. Bei 185—190° geht dann ein Glykol über, von dem nachher noch die Rede sein wird. Der ganz reine, über seine Silberverbindung gereinigte Acetylenalkohol zeigt unter 10 mm Druck den Sdp. 73—75°. Er erstarrt in der Kälte zu langen, spiessigen Nadeln von fuseligem Geruch und vom Smp. 20°.

0,0957 g Subst. gaben 0,2742 g CO₂ und 0,0876 g H₂O

C₆H₁₄O Ber. C 78,20 H 10,22%

Gef. „ 78,14 „ 10,24%

Silberverbindung: Sie fällt in dickflockiger, gut filtrierbarer Form aus, wenn man 10 g des Acetylen-carbinols, in 100 cm³ Alkohol gelöst, mit einer ammoniakalischen Silberoxydlösung versetzt, welche aus 14 g Silbernitrat bereitet wurde. Nach dem Absaugen und Auswaschen mit Alkohol wird im Vakuumexsikkator getrocknet. Es ist ein etwas rötlich gefärbtes Pulver, in einer Flamme ohne eigentliche Explosion verknisternd. Durch Zersetzen mit Ammoniumrhodanid und Destillation mit Wasserdampf wurde daraus das reine Acetylen-carbinol dargestellt.

Acetylesther: 10 g Acetylen-carbinol werden mit der dreifachen Menge Essigsäure-anhydrid und mit etwas geschmolzenem Natriumacetat unter Rückfluss 2 Stunden gekocht. Nach dem Erkalten wird mit Soda neutralisiert, ausgeäthert, mit Wasser nachgewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Destillation unter 13 mm Druck ergab bis 95° eine erste Fraktion, aus noch unverändertem Carbinol bestehend, während der neue Ester zwischen 100 und 101° übergeht. Er besitzt einen Eukalyptus-artigen Geruch, dürfte aber, wie die Analyse zeigt, immer noch eine kleine Menge Carbinol enthalten.

3,355 mg Subst. gaben 9,08 mg CO₂ und 2,85 mg H₂O

C₁₁H₁₆O₂ Ber. C 73,28 H 8,96%

Gef. „ 73,82 „ 9,50%

Benzoylesther: 10 g des Acetylen-carbinols, gelöst in 9 g Pyridin, versetzte man tropfenweise mit 15 g Benzoylchlorid. Die Lösung färbte sich allmählich rot, während sich gleichzeitig Pyridinchlorhydrat abschied. Nach dem Stehen über Nacht wurde noch eine

Stunde am Rückflusskühler erwärmt, dann mit Wasser vermischt, ausgeäthert und mit verdünnter Salzsäure durchgewaschen. Die Destillation unter 11 mm Druck lieferte ein dickflüssiges Öl, welches bei 175—176° übergang, in der Vorlage rasch fest wurde und aus Alkohol umkrystallisiert schöne Krystallnadeln vom Smp. 77° gab.

4,54 mg Subst. gaben 13,02 mg CO₂ und 3,01 mg H₂O

C₁₅H₁₈O₂ Ber. C 78,21 H 7,88%

Gef. „ 78,29 „ 7,42%

Umlagerung des Acetylen-carbinols in das Keton:

4-Methyl-cyclohexen-1-methyl-keton (III).

In 200 g verdünnter Ameisensäure von 71% erwärmt man 30 g des Acetylen-carbinols am Rückflusskühler. Das Carbinol löst sich erst im Verlaufe der Reaktion in der Säure auf. Trotzdem findet auch hier die heftige, spontane Reaktion unter Aufkochen statt und diese dauert oft ohne äussere Erwärmung ¼ Stunde lang, worauf noch eine Stunde gekocht wird. Nach dem Erkalten wird mit Kochsalz gesättigt, ausgeäthert, unter Kühlung mit Soda neutralisiert und der Äther über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach einem kleinen Vorlauf destilliert das Keton unter 12 mm von 90 bis 91° über, der ganz reine Körper, aus dem Semicarbazon gewonnen, siedet unter 11 mm zwischen 86—87°.

3,355 mg Subst. gaben 9,50 mg CO₂ und 3,173 mg H₂O

C₉H₁₄O Ber. C 77,20 H 10,22%

Gef. „ 77,22 „ 10,58%

Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von feinem, starken, rosenartigen Duft. Ausbeute: 90—95% vom angewandten Acetylen-carbinol.

Das Semicarbazon bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, weisse, lichtbrechende Kryställchen vom Smp. 211°.

3,79 mg Subst. gaben 0,700 cm³ N₂ (19,2°; 719 mm)

C₁₀H₁₇ON₃ Ber. N 21,53 Gef. N 21,38%

Oxim: 10 g Keton wurden mit 6 g (berechnet 5 g) Hydroxylamin-chlorhydrat in Pyridin unter häufigem Umschütteln auf dem Wasserbade eine Stunde erwärmt. Nach dem Stehen über Nacht goss man auf Eis; das zunächst ölig ausfallende Oxim erstarrte nach zweitägigem Stehen im Eisschrank zu feinen Krystallen. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt man feine weisse Nadeln vom Smp. 112°.

4,245 mg Subst. gaben 0,3508 cm³ N₂ (21°; 719 mm)

C₉H₁₅ON Ber. N 9,14 Gef. N 9,08%

Die hydrolytische Spaltung dieses Oximes lieferte in normaler Weise das Keton zurück.

Einwirkung von Äthyl-Magnesiumbromid:

4-Methyl-cyclohexen-1-methyl-äthyl-carbinol (IX).

Zu einer Lösung von Äthyl-Magnesiumbromid aus 5,3 g Magnesium und 23,7 g Äthylbromid in 150 cm³ Äther (= ½ Mol mehr als berechnet) fügte man tropfenweise, unter Kühlung mit Wasser, 20 g Keton. Nach 12-stündigem Stehen wurde noch 1 Stunde auf dem Wasserbade gekocht, dann unter Eiskühlung mit Ammoniumchlorid zersetzt und aufgearbeitet. Das Reaktionsprodukt destillierte unter 11 mm Druck nach einem geringen Vorlauf vollständig zwischen 84—87° über. Da der Körper kein Semicarbazon gab, musste angenommen werden, dass kein neues Keton vorlag, also keine 1,4-Addition eingetreten war. In der Tat ist die Verbindung ein sekundärer Alkohol, der, über seinen Acetyl ester gereinigt, den Sdp. 76—77° unter 11 mm Druck zeigt und einen angenehmen, anisartigen Geruch besitzt.

4,795 mg Subst. gaben 14,145 mg CO₂ und 5,112 mg H₂O
 $C_{11}H_{20}O$ Ber. C 78,50 H 11,99%
 Gef. „ 78,62 „ 11,93%

Acetyl ester: Der Ester konnte durch zweistündiges Kochen mit der dreifachen Menge Essigsäure-anhydrid und etwas trockenem Natriumacetat erhalten werden. Er ist eine Flüssigkeit von feinem, anisartigem Geruch und dem Sdp. 84—85° unter 11 mm Druck.

Katalytische Hydrierung des Ketones:

4-Methyl-cyclohexyl-methyl-carbinol (VII).

Die Hydrierung wurde so vorgenommen, dass 20 g des Ketones in der fünffachen Menge 75-proz. Äthylalkohols gelöst wurden und darauf, nach Versetzen mit 15 g Nickelkatalysator, mit Wasserstoff geschüttelt wurden. Die Aufnahme des Wasserstoffs vollzog sich so rasch, dass die Lösung sich stark erwärmte; die für 1 Mol H₂, also zur Reduktion der Doppelbindung nötige Menge Wasserstoff von 3,2 Litern war schon nach 10 Minuten verschluckt. Dann aber ging die Reaktion fast im gleichen Tempo weiter, bis die für 2 Mol H₂ berechnete Menge, nämlich 6,5 Liter, aufgenommen worden war. Es wurde also nicht nur die Doppelbindung, sondern auch die Keto-gruppe reduziert. Nun wurde vom Nickelkatalysator abgesogen und das Filtrat mehrere Male mit Alkohol nachgewaschen. Der Alkohol wurde mit Hilfe eines Birektifikators abdestilliert und der Rückstand ausgeäthert. Der neue Körper, 18,5 g, destillierte unter 10 mm Druck zwischen 84—88° über. Nach dem Versetzen mit etwas Semicarbazid-chlorhydrat und Kaliumacetat nebst Alkohol erhielt man eine sehr kleine Menge eines Semicarbazons, das sich als identisch erwies mit dem Semicarbazon des unhydrierten Ketones. Jetzt besass

der Alkohol unter 9 mm Druck den Sdp. 85°; er hat einen eigentümlichen, amylalkoholartigen Geruch.

3,610 mg Subst. gaben 10,05 mg CO₂ und 4,005 mg H₂O

C₉H₁₈O Ber. C 75,98 H 12,76%

Gef. „ 75,92 „ 12,42%

Natürlich wurden Versuche angestellt, die Reduktion so zu leiten, dass nur ein Mol H₂ aufgenommen, somit nur die Kohlenstoffdoppelbindung hydriert wurde. So wurde z. B. das Keton in wässriger Suspension mit ganz wenig Katalysator geschüttelt, allein auch hier ging die Wasserstoffaufnahme weiter mit gleichmässiger Geschwindigkeit, bis wieder 2 Mol H₂ verbraucht waren, nur dass die ganze Hydrierung mehr Zeit beanspruchte. Als bei einem anderen Versuche die Reduktion nach Aufnahme von 1 Mol H₂ unterbrochen wurde, fanden wir als Reaktionsprodukt einerseits den vollkommen hydrierten sekundären Alkohol, andererseits das unveränderte ungesättigte Keton. Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass die Kohlenstoffdoppelbindung und die Doppelbindung der Carbonylgruppe beide gleichzeitig und anscheinend mit gleicher Geschwindigkeit hydriert werden.

Acetylesther: Der Ester, der durch Kochen des Alkohols mit der dreifachen Menge Essigsäure-anhydrid und etwas trockenem Natriumacetat (2 Stunden) dargestellt werden konnte, bildete ein farbloses Öl vom Geruch nach Birnenblüten und zeigte den Sdp. 90° unter 11 mm Druck.

3,97 mg Subst. gaben 10,39 mg CO₂ und 3,84 mg H₂O

C₁₁H₂₀O₂ Ber. C 71,68 H 10,94%

Gef. „ 71,42 „ 10,82%

Bei einem dritten Hydrierungsversuch wurden 30 g Keton, in 60 cm³ verdünntem Alkohol mit 15 g Nickelkatalysator hydriert, in 4 Stunden wurden 6,14 Liter Wasserstoff aufgenommen (berechnet 5,3 Liter). Das rohe Hydrierungsprodukt wurde mit 1 g Borsäure während einer Stunde auf 100° (bei 60 mm Druck) erwärmt. Abdestillieren des hydrierten Ketones unter vermindertem Drucke, bei 58—60° ging 4-Methyl-cyclohexyl-methyl-keton (VIII) über. Sein Semicarbazon zeigte den Smp. 171—173°.

4,340 mg Subst. gaben 9,695 mg CO₂ und 3,660 mg H₂O

3,800 mg Subst. gaben 0,7281 cm³ N₂ (16°; 710 mm)

C₁₀H₁₈ON₃ Ber. C 60,86 H 9,71 N 21,31%

Gef. „ 60,93 „ 9,56 „ 21,07%

Aus dem Rückstand (Borsäure-ester) konnte durch Zersetzen mit 10-proz. Sodalösung 1 g des sekundären Alkohols gewonnen werden.

Oxydation des ungesättigten Ketones.

10 g des ungesättigten, aus dem Acetylen-carbinol erhaltenen Ketones löste man in 100 cm³ trockenem Tetrachlorkohlenstoff und

leitete 10 Stunden lang unter guter Eiskühlung ozonisierten Sauerstoff hindurch; die anfangs klare Lösung schied sich allmählich in 2 Schichten, in eine untere, fast farblose und in eine obere, gelbe. Goss man die Flüssigkeit auf Eis, so fiel ein Ozonid in weissen Flocken aus. Es wurde aber nicht isoliert, sondern durch Erwärmen mit Wasser auf dem Wasserbade zersetzt, dann machte man mit Soda alkalisch und verjagte den Tetrachlorkohlenstoff durch Destillation mit Wasserdampf. Der Kolbenrückstand wurde etwas eingeeengt und mit Salzsäure zersetzt, wonach sich beim Abkühlen eine Säure in krystallinischer Form ausschied; sie konnte nach dem Trocknen auf Ton aus einer Mischung von Benzin und Benzol umkrystallisiert werden, wobei ein krystallinisches Pulver vom Smp. 88° erhalten wurde. Neben dieser festen Säure entstand noch eine ölige Fällung, welche nach dem Ausäthern, unter 10 mm destilliert, den Sdp. 198° zeigte, sofort in der Vorlage fest und krystallin wurde und nach dem Umkrystallisieren aus Benzol-Benzin denselben Smp. von 88° zeigte. Beide Körper waren also identisch. Es handelt sich hier um die schon lange bekannte β -Methyl-adipinsäure, und zwar in der inaktiven Form¹⁾.

0,1478 mg Subst. gaben 0,2844 mg CO_2 und 0,097 mg H_2O
 $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$ Ber. C 52,50 H 7,56%
 Gef. „ 52,48 „ 7,55%

Oxydation mit Bromlauge. 5 g des ungesättigten Ketones wurden mit Natriumhypobromit (22 g Natriumhydroxyd, 28 g Brom, 250 cm³ Wasser und 100 g Eis) einen Tag lang auf der Maschine geschüttelt. Vom Tetrabromkohlenstoff wurde abfiltriert, ausgeäthert, dann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und wieder mit Äther extrahiert. Aus dem Lösungsmittel krystallisiert Tetrahydro-p-toluylsäure, sie zeigt nach dem Umkrystallisieren aus verdünnter Essigsäure den Smp. $133\text{--}134^{\circ}$.

4,255 mg Subst. gaben 10,71 mg CO_2 und 3,275 mg H_2O
 $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$ Ber. C 68,53 H 8,63%
 Gef. „ 68,65 „ 8,61%

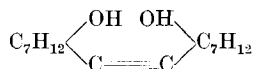
5 g des hydrierten Ketones wurden auf dieselbe Weise mit Bromlauge von der gleichen Konzentration behandelt. Erhalten 4,5 g einer Säure vom Siedepunkt 2,5 mm $102\text{--}105^{\circ}$. Der grösste Teil wurde nach eintägigem Stehen fest und zeigte nach zweimaligem Umkrystallisieren den Smp. $100\text{--}102^{\circ}$ der Hexahydro-toluylsäure²⁾. Durch kurzes Erwärmen mit Thionylchlorid wurde daraus das Chlorid und aus diesem mit konzentrierter Ammoniaklösung das Amid dargestellt. Aus Wasser umkrystallisiert, Smp. $200\text{--}201^{\circ}$.

¹⁾ Für diese Säure werden verschiedene Schmelzpunkte angegeben, von $89,2\text{--}94^{\circ}$ (siehe *Beilstein*, Bd. II, 675).

²⁾ Der Schmelzpunkt dieser Säure stimmt nicht ganz mit dem von *Wallach* gefundenen (A. **381**, 92 (1911)). Es sind hier zwei Formen, cis und trans, möglich. Bei einer von uns auf anderem Wege dargestellten p-Hexahydro-toluylsäure wurde dieselbe Beobachtung gemacht.

Nebenprodukt aus der Synthese des Acetylen-carbinols.

Bei der Synthese des Acetylen-carbinols aus 4-Methyl-cyclohexanon bildet sich als Nebenprodukt, unter dem Einflusse des Natriums, ein γ -Glykol, das unter Umständen in sehr erheblicher Menge auftreten kann.



Häufig krystallisiert es schon bei der Zersetzung des Acetylen-Natrium-Additionsproduktes mit Wasser aus und bildet bei der Destillation des rohen Carbinols die Fraktion, welche von 185—190° (unter 11 mm Druck) übergeht und die nach dem Erkalten rasch fest wird. Man kann den Körper aus Alkohol umkrystallisieren, er bildet dann feine weisse Nadelchen, pelzartig miteinander verwachsen, vom Smp. 155°.

4,030 mg Subst. gaben 11,38 mg CO₂ und 3,77 mg H₂O
 0,0640 g Subst. gaben 0,1802 g CO₂ und 0,0582 g H₂O
 C₁₆H₂₆O₂ Ber. C 76,73 H 10,47%
 Gef. „ 77,03; 76,80 „ 10,46; 10,19%

Glykol-diacetat. Man erhält das Acetat leicht, wenn man das Glykol einige Stunden am Rückflusskühler mit Essigsäure-anhydrid und etwas geschmolzenem Natriumacetat kocht. Nach dem Erkalten wird mit Sodalösung neutralisiert, mit Äther aufgenommen, getrocknet und destilliert. Sdp._{11 mm} 186—187°, das Destillat erstarrt sogleich in der Vorlage, lässt sich dann gut aus Alkohol umkrystallisieren und man gewinnt grosse, anscheinend triklone wasserklare Krystalle vom Smp. 57°.

4,11 mg Subst. gaben 10,83 mg CO₂ und 3,217 mg H₂O
 C₂₀H₃₀O₄ Ber. C 71,80 H 9,04%
 Gef. „ 71,88 „ 8,76%

Basel, Anstalt für Organische Chemie.
 Vernier, Givaudan & Cie.

Die Umlagerung der Acetylen-carbinole aus Fenchon und Tetrahydro-carvon zu Aldehyden

von H. Rupe und Fr. Kuenzy.

(7. V. 31.)

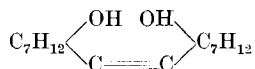
I. Fenchyliden-acetaldehyd.

1,1,3-Trimethyl-bicycloheptyliden-acetaldehyd.

Bei der Weiterverfolgung der Reaktion: Umlagerung von tertiären Acetylen-carbinolen mit Ameisensäure zu ungesättigten Verbindungen haben wir auch das Fenchon herangezogen. Nun enthält ja dieses Keton kein enolisierbares Carbonyl, und wenn man

Nebenprodukt aus der Synthese des Acetylen-carbinols.

Bei der Synthese des Acetylen-carbinols aus 4-Methyl-cyclohexanon bildet sich als Nebenprodukt, unter dem Einflusse des Natriums, ein γ -Glykol, das unter Umständen in sehr erheblicher Menge auftreten kann.



Häufig krystallisiert es schon bei der Zersetzung des Acetylen-Natrium-Additionsproduktes mit Wasser aus und bildet bei der Destillation des rohen Carbinols die Fraktion, welche von 185—190° (unter 11 mm Druck) übergeht und die nach dem Erkalten rasch fest wird. Man kann den Körper aus Alkohol umkrystallisieren, er bildet dann feine weisse Nadelchen, pelzartig miteinander verwachsen, vom Smp. 155°.

4,030 mg Subst. gaben 11,38 mg CO₂ und 3,77 mg H₂O
 0,0640 g Subst. gaben 0,1802 g CO₂ und 0,0582 g H₂O
 C₁₆H₂₆O₂ Ber. C 76,73 H 10,47%
 Gef. „ 77,03; 76,80 „ 10,46; 10,19%

Glykol-diacetat. Man erhält das Acetat leicht, wenn man das Glykol einige Stunden am Rückflusskühler mit Essigsäure-anhydrid und etwas geschmolzenem Natriumacetat kocht. Nach dem Erkalten wird mit Sodalösung neutralisiert, mit Äther aufgenommen, getrocknet und destilliert. Sdp._{11 mm} 186—187°, das Destillat erstarrt sogleich in der Vorlage, lässt sich dann gut aus Alkohol umkrystallisieren und man gewinnt grosse, anscheinend triklone wasserklare Krystalle vom Smp. 57°.

4,11 mg Subst. gaben 10,83 mg CO₂ und 3,217 mg H₂O
 C₂₀H₃₀O₄ Ber. C 71,80 H 9,04%
 Gef. „ 71,88 „ 8,76%

Basel, Anstalt für Organische Chemie.
 Vernier, Givaudan & Cie.

Die Umlagerung der Acetylen-carbinole aus Fenchon und Tetrahydro-carvon zu Aldehyden

von H. Rupe und Fr. Kuenzy.

(7. V. 31.)

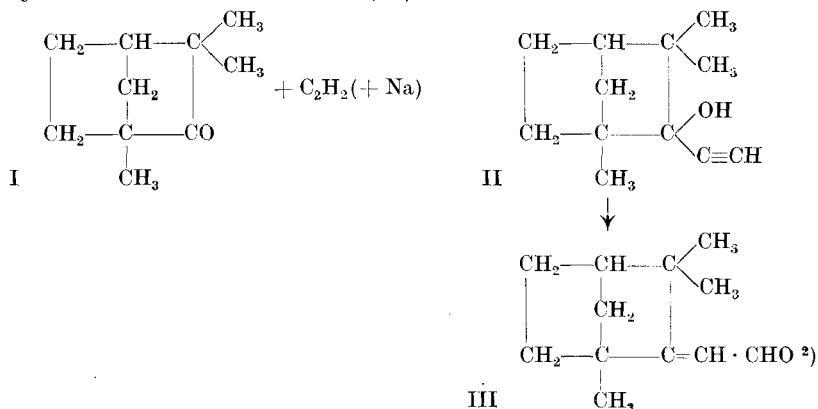
I. Fenchyliden-acetaldehyd.

1,1,3-Trimethyl-bicycloheptyliden-acetaldehyd.

Bei der Weiterverfolgung der Reaktion: Umlagerung von tertiären Acetylen-carbinolen mit Ameisensäure zu ungesättigten Verbindungen haben wir auch das Fenchon herangezogen. Nun enthält ja dieses Keton kein enolisierbares Carbonyl, und wenn man

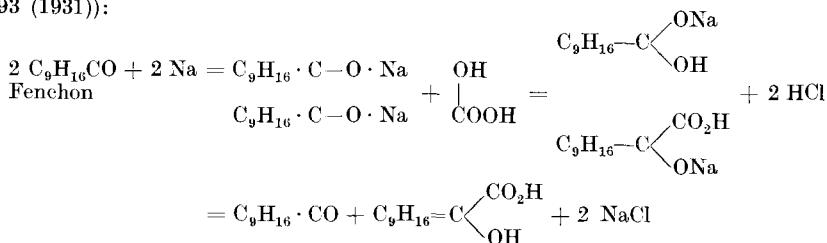
die Anlagerung von Acetylen abhängig machen wollte von der Bildung von Enol-Natrium-Verbindungen, so dürfte Fenchon überhaupt kein Acetylen addieren. Nun weiss man aber schon seit *Wallach's* Arbeiten¹⁾, dass dieses cyclische Keton bei der Einwirkung von Natrium und Kohlendioxyd Fenchocarbonsäure liefert (d. h. zwei stereoisomere Säuren).

So lagert Fenchon I auch Acetylen an, wobei ein tertiäres Acetylen-carbinol entsteht (II)



¹⁾ A. **284**, 329 (1895); **300**, 297 (1898).

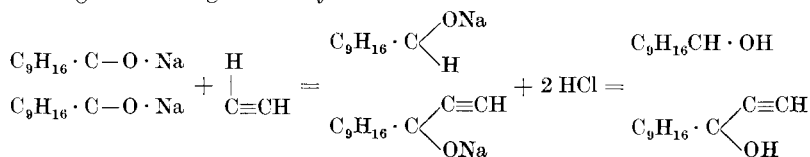
²⁾ Da die Bildung einer Enol-Natrium-Verbindung beim Fenchon nicht möglich ist, so wäre an eine Metall-Ketyl-Verbindung zu denken, mit dreiwertigem Kohlenstoffatom, z. B. für die Entstehung der Fenchocarbonsäure nach dem Schema von *Schlenk* (*Schlenk* und *Weikel*, B. **44**, 1188 (1911); vgl. auch *Rutowski* und *Dajew*, B. **64**, 693 (1931)):



Fenchocarbonsäure.

Dieser Auffassung steht allerdings die Tatsache entgegen, dass nach der *Wallach'schen* Vorschrift diese Reaktion in trockenem Äther mit trockenem CO₂ durchgeführt werden soll.

Analog die Bildung des Acetylen-carbinols aus Fenchon:



Nach dieser Auffassung müsste hier Fenchylalkohol entstehen, den wir allerdings nicht nachgewiesen haben.

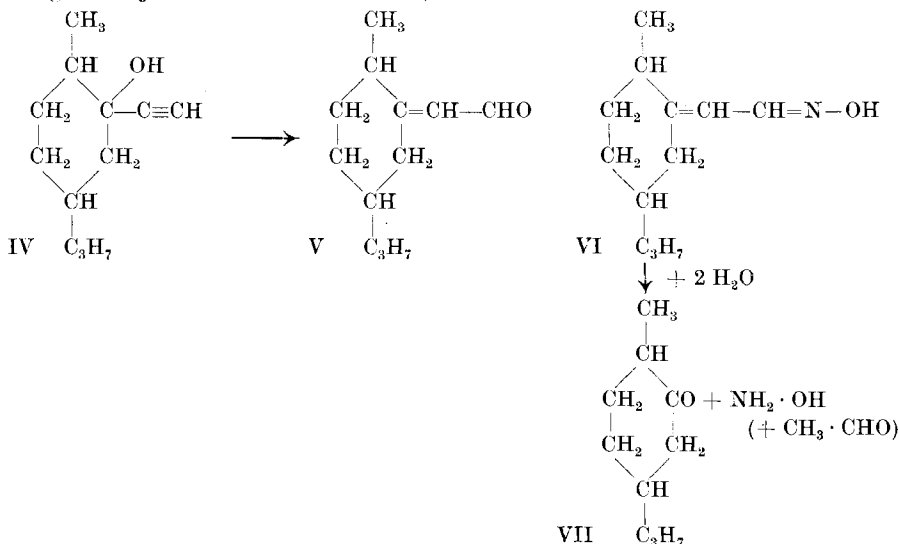
Dass die Ausbeuten an diesem Carbinol sehr klein sind, kann nicht Wunder nehmen, da ja bekannt ist, dass Fenchon unter dem Einflusse von Natrium weitgehend zu Pinakon-artigen Verbindungen umgewandelt wird¹⁾. Dafür aber lässt sich die Acetylenverbindung ganz normal durch Kochen mit Ameisensäure in einen ungesättigten Aldehyd III umwandeln, und zwar verläuft diese Reaktion fast quantitativ. Es liegt auf der Hand, dass hier nur ein Aldehyd entstehen kann.

II. 2-Methyl-5-isopropyl-cyclohexyliden-1-acetaldehyd aus Tetrahydro-carvon.

Rupe und Kambli²⁾ haben vor einiger Zeit schon mitgeteilt, dass die Reaktion zwischen Tetrahydro-carvon, Natriumamid und Acetylen glatt verläuft unter Bildung eines tertiären Acetylen-carbinols IV, ferner wurde von ihnen die Umbildung des Acetylen-derivates zum ungesättigten Aldehyd in einer vorläufigen Mitteilung erwähnt.

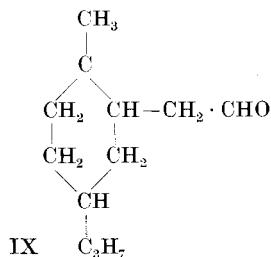
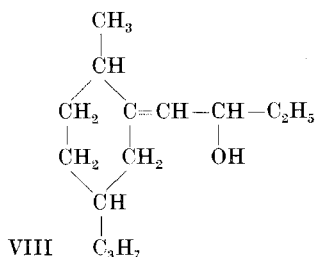
Diese Reaktion wurde jetzt von uns gründlich untersucht. Die Ausbeuten an dem neuen Aldehyd V sind recht gut, die fraktionierte Krystallisation seines Semicarbazones zeigte, dass er vollkommen einheitlich ist, frei von Isomeren.

Sehr bemerkenswert ist, dass das (ölige) Oxim VI dieses Aldehydes bei der hydrolytischen Spaltung, beim Kochen mit wässriger Oxalsäurelösung, nicht den Aldehyd zurückliefert, sondern quantitativ Tetrahydro-carvon VII, also das Ausgangsketon. (Den nach der Gleichung zu erwartenden Acetaldehyd konnten wir allerdings bis jetzt nicht auffinden.)



¹⁾ A. 300, 296 (1898); 315, 273 (1901); B. 39, 2577 (1906). ²⁾ Helv. 9, 672 (1926).

Genau die gleiche Reaktion wurde vor kurzem bei der Spaltung des Oximes des isomeren Aldehydes, des 1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexyliden-3-acetaldehydes aufgefunden, der Aldehyd war aus dem Acetylen-carbinol dargestellt worden, das aus dem Reduktionsprodukt des Pulegons erhalten worden war¹⁾, und es wurde damals schon darauf hingewiesen, dass wir hier einen vorzüglichen, eindeutigen Beweis für die Konstitution des Aldehydes haben, da nur ein Körper von der angenommenen Konstitution bei der Oximspaltung das Ausgangsketon zurückzubilden vermag. — Bei der Einwirkung von Äthyl-Magnesiumbromid auf den ungesättigten Aldehyd findet keine 1,4-Addition statt, sondern man erhält den sekundären Alkohol VIII, daneben in kleiner Menge einen Kohlenwasserstoff, der aus dem Alkohol durch Abspaltung von Wasser entstanden ist.



Die katalytische Hydrierung mit Nickel liefert den gesättigten Aldehyd IX, ohne dass die Aldehydgruppe in erheblicher Menge angegriffen wird, die Spaltung seines Oximes ergab normalerweise den Aldehyd.

Der ungesättigte Aldehyd wurde der Oxydation mit Permanganat unterworfen, hierbei konnte neben etwas Tetrahydro-carvon mit Sicherheit Isopropyl-bernsteinsäure nachgewiesen werden, neben einer zweiten Säure, die vermutlich β -Isopropyl-adipinsäure war. Beide Säuren sind schon als Oxydationsprodukte des Tetrahydro-carvones beschrieben worden, vermutlich geht deshalb dieser oxydative Abbau über Tetrahydro-carvon.

Experimenteller Teil.

Acetylen-carbinol aus Fenchon.

1,1,3-Trimethyl-2-äthinyl-bicycloheptanol-(2) (Äthinyl-fenchyl-alkohol).

50 g Fenchon²⁾, frisch destilliert, werden in einem Dreihalskolben von 1½ Liter Inhalt in der 4fachen Menge absoluten Äthers gelöst und mit Eis-Kochsalz gekühlt. Durch den mittleren Hals des

¹⁾ Rupe und Gassmann, *Helv.* **12**, 193 (1928).

²⁾ Bezogen von Schimmel & Co.

Kolbens wird ein Rührwerk eingeführt, während in der einen seitlichen Öffnung ein Rückflusskühler befestigt ist, in der anderen ein Einleitungsrohr für Acetylen gas. Man trägt nun 10 g gekörntes Natrium in die Lösung und leitet sofort während 7—8 Stunden unter beständigem Rühren einen Strom von gereinigtem Acetylen gas ein. Die anfangs farblose Flüssigkeit beginnt sich zu trüben und wird gelb bis braun. Man lässt über Nacht stehen, giesst auf Eis und zersetzt mit Salzsäure. Man erhält einen Körper, der unter 11 mm Druck zwischen 87 und 95° überdestilliert. Zur vollständigen Reinigung des neuen Acetylen-alkohols benützten wir seine Silberverbindung, welche wir erhielten, als wir das Acetylenderivat, in der 5fachen Menge Äthylalkohol gelöst, vorsichtig mit soviel 0,1-n. ammoniakalischer Silberoxydlösung versetzten, dass die Silberverbindung selbst noch nicht ausfiel. Wenn nötig, wurde noch etwas Alkohol zugegeben. Durch langsamen und vorsichtigen Zusatz von Wasser kann man dann einen flockigen, gut filtrierbaren Niederschlag erhalten. Das getrocknete Salz verknistert in der Flamme.

3,735 mg Subst. gaben 6,897 mg CO₂ und 2,125 mg H₂O

C₁₂H₁₇OAg Ber. C 50,52 H 6,02%
Gef. „ 50,36 „ 6,36%

20 g des Salzes wurden mit 20 g Ammoniumrhodanid und etwas Wasser verrieben, dann wurde Wasserdampf eingeleitet, mit dem das reine Acetylen-carbinol überdestillierte. Es zeigt unter 12 mm Druck den Sdp. 89° und hat einen Fenchon-ähnlichen Geruch. Die Ausbeute betrug 8—10%, manchmal sogar noch weniger.

Polarisation:

in Substanz Rohr = 0,5 dm $t = 20^{\circ}$ $d_4^{20} = 0,9792$

Linie	C	Ca	D	Hg	Cu	F
Ä. E. ¹⁾	6563	6162	5893	5460,7	5105,6	4861
α	-0,57	-0,49	-0,37	-0,04	+0,45	+0,98
$[\alpha]$	-1,16	-1,00	-0,76	-0,08	+0,92	+2,00

Umlagerung zum Aldehyd.

1,1,3-Trimethyl-bicycloheptyliden-acetyldehyd-(2) (Fenchyliden-acetaldehyd).

Man löste 10 g des Acetylen-carbinols in 70 g 86-proz. Ameisensäure und erwärmte, bis die spontane Reaktion auftrat, die ohne weitere Wärmezufuhr einige Zeit andauerte. Die Lösung färbte sich

¹⁾ Der Einfachheit halber wird in den nachfolgenden Polarisationstabellen auf die Wiederholung der Wellenlängen in Ä. E. verzichtet und nur die diesen Werten entsprechenden Linien angeführt.

braun bis schwarz. Zum Schluss erwärmte man noch 1 Stunde zum Kochen. Das Reaktionsprodukt wurde in üblicher Weise aufgearbeitet und liefert in sehr guter Ausbeute (fast quantitativ und ohne Harzbildung) den neuen Aldehyd, ein farbloses Öl von campherartigem Geruch, das unter 10 mm Druck bei 121—123° siedet.

0,1446 g Subst. gaben 0,8070 g CO₂ und 0,1334 g H₂O

C₁₂H₁₈O Ber. C 80,83 H 10,18%

Gef. „ 80,70 „ 10,32%

Zur Gewinnung des ganz reinen Aldehydes benützten wir das Semicarbazon, welches, aus Methylalkohol umkrystallisiert, kleine, weisse Nadelchen bildet, die bei 214° unter Zersetzung schmelzen.

0,1192 g Subst. gaben 18,85 cm³ N₂ (15°; 732 mm)

C₁₃H₂₁ON₃ Ber. N 17,88%

Gef. „ 18,05%

Das Oxim des Aldehydes wurde als eine kolophoniumartige Masse erhalten, die nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Der Aldehyd gibt sehr schön die üblichen Reaktionen mit *Angeli-Rimini*-Reagens und mit fuchsinschweflicher Säure¹⁾.

*Acetylen-alkohol aus Tetrahydrocarvon*²⁾.

2-Methyl-5-isopropyl-1-äthynyl-cyclohexanol.

Die bereits von *E. Kambli* beschriebene Methode wurde jetzt von uns etwas abgeändert. Statt Äther nahmen wir Benzol und statt unter Kühlung zu arbeiten, liessen wir die Reaktion bei höherer Temperatur vor sich gehen. Der Apparat war derselbe, wie er für die Darstellung des Acetylen-carbinols aus Fenchon beschrieben wurde.

Zur Verwendung kamen 30 g fein gemahlenes Natriumamid, 300 cm³ absolutes Benzol und 100 g Tetrahydro-carvon, mit Benzol verdünnt. Die Flüssigkeit erwärmte sich etwas, wurde gelb unter starker Ammoniakentwicklung. Nach dem Eintragen des Ketones erwärmte man noch 3—4 Stunden unter beständigem Rühren zum ruhigen Sieden. Die weitere Verarbeitung wurde vorgenommen, wie sie beim Acetylen-carbinol des Fenchons beschrieben ist. Wir erhielten ein schon sehr reines Produkt in einer Ausbeute von 80%, Sdp. unter 9 mm 104°.

¹⁾ Es ist schwierig, ja oft ganz unmöglich, einen reinen Äthyl- oder Methylalkohol zu erhalten, der die eben genannten Reaktionen nicht zeigt, wir verwenden deshalb als Lösungsmittel mit gutem Erfolge chemisch reinen Isopropylalkohol.

²⁾ Die Hydrierung des Carvons mit Nickelkatalysator ist schon von *E. Kambli* beschrieben worden (*Rupe und Kambli*, A. **459**, 210 (1927)).

Wir haben Mengen von 250—300 g Carvon in der zehnfachen Menge Alkohol von 75% in 3—4 Stunden hydriert unter Verwendung von 150 g Nickelkatalysator. Vgl. die erste katalytische Hydrierung des Carvons, *Wallach*, A. **381**, 64 (1911).

Acetylderivat: Zu einer Lösung von 20 g Acetylen-carbinol in 12 g Pyridin ($1\frac{1}{2}$ Mol) liess man unter Umschütteln 12 g (ebenfals $1\frac{1}{2}$ Mol) Acetylchlorid hinzutropfen: starke Erwärmung, Abscheidung von Pyridin-chlorhydrat. Man liess über Nacht stehen, erwärmte noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade, fügte Eis hinzu, ätherte aus und schüttelte abwechselnd mit verdünnter Salzsäure und mit Soda. Fast quantitativ destillierte der Acetylester über, unter 9 mm Druck bei 112—113°. Eine süsslich riechende Flüssigkeit.

5,070 mg Snbst. gaben 14,005 mg CO₂ und 4,707 mg H₂O

C₁₄H₂₂O₂ Ber. C 75,62 H 9,98%

Gef. „ 75,32 „ 10,39%.

Auf ähnliche Weise wurde auch der Normalbuttersäure-ester dargestellt, der unter 9 mm Druck bei 139—140° kochte, aber nie ganz rein erhalten werden konnte. Dasselbe gilt für den Benzoylester, der sich beim Destillieren unter vermindertem Druck immer stark zersetzte.

Umlagerung zum Aldehyd.

2-Methyl-5-isopropyl-cyclohexylden-1-acetyldehyd.

Die ersten Versuche im kleinen Masstabe zur Darstellung eines Aldehydes sind schon von *E. Kambl*¹⁾ ausgeführt worden. Es hat sich nun gezeigt, dass es vorteilhafter ist, mit 70-proz. Ameisensäure zu arbeiten statt wie früher mit 86-proz., da wegen der Verringerung der Harzbildung die Ausbeuten beträchtlich besser werden.

50 g Acetylen-carbinol werden in der 7fachen Menge Ameisensäure von 70% gelöst²⁾ und am Rückflusskühler erwärmt. Unter spontanem Aufkochen, das mehrere Minuten anhält, vollzieht sich die Umlagerung ohne weitere Wärmezufuhr. Zum Schluss wird noch eine Stunde in schwachem Sieden gehalten. Man erhält bei dieser Arbeitsweise den Aldehyd in einer Ausbeute von 85—90% vom angewandten Carbinol. Sdp. 114—116° unter 9 mm. Farbloses Öl, von eigentümlichem, intensivem, muffigem Geruch.

0,1957 g Subst. gaben 0,5732 g CO₂ und 0,1969 g H₂O

C₁₂H₂₀O Ber. C 79,94 H 11,18%

Gef. „ 79,91 „ 11,25%

Polarisation:

Rohr = 0,5 dm $t = 20^\circ$ $d_4^{20} = 0,9295$.

Linie	C	Ca	D	Hg	Cu	F
α	−45,82°	− 52,63°	− 58,62°	− 69,96°	− 82,25°	− 92,89°
$[\alpha]$	−98,58°	−113,23°	−126,12°	−150,51°	−176,95°	−199,85°

¹⁾ Helv. 9, 672 (1926).

²⁾ 5 Teile Säure von 86% und 1 Teil Wasser.

Das Semicarbazon wurde wie üblich in wässrig-alkoholischer Lösung dargestellt, mit Semicarbazid-chlorhydrat und Kaliumacetat. Lässt sich durch Umkrystallisieren aus Alkohol in weissen Nadeln erhalten vom Smp. 139—140° (unter Zersetzung). Die fraktionierte Krystallisation zeigte, dass der Körper einheitlich ist, da keine andern Schmelzpunkte gefunden wurden.

0,1901 g Subst. gaben 30,16 cm³ N₂ (17°; 740 mm)

C₁₃H₂₃ON₃ Ber. N 17,71%

Gef. „ 17,83%

Aus dem Semicarbazon wurde durch Kochen mit Oxalsäure-Lösung und Destillation mit Wasserdampf der ganz reine Aldehyd gewonnen¹⁾.

Oxim und seine Spaltung zum Tetrahydro-carvon.

10 g Aldehyd wurden mit einer Lösung von 5 g (ber. 4 g) Hydroxylamin-chlorhydrat in Pyridin und unter Umschütteln eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Stehen über Nacht goss man in Wasser, ätherte aus und wusch mit verdünnter Salzsäure usw. Das Oxim wurde schliesslich als farbloses, dickflüssiges Öl erhalten vom Sdp. 150—153° unter 10 mm Druck.

3,715 mg Subst. gaben 0,2407 cm³ N₂ (28°; 723 mm)

C₁₂H₂₁ON Ber. N 7,17%

Gef. „ 6,99%

8 g des Oximes wurden mit konz. wässriger Oxalsäure unter Rückfluss $\frac{3}{4}$ Stunden zum Sieden erhitzt, dann wurde das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf abgetrieben. Nach dem Ausäthern und Destillieren wurden 6,1 g (ber. 6,3 g) eines Öles vom typischen Geruch des Tetrahydro-carvons erhalten. Der Körper gab quantitativ das Semicarbazon des Tetrahydro-carvons vom Smp. 172°. Ein Mischschmelzpunkt mit Tetrahydro-carvon-semicarbazon zeigte keine Depression. Die Polarisation des Ketones ergab die Drehung, $\alpha_D - 10,13^\circ$, während das reine Tetrahydro-carvon eine Drehung $\alpha_D - 11,30^\circ$ besitzt. Die durch die Spaltung entstandene Substanz war also zweifellos Tetrahydro-carvon.

Einwirkung von Äthyl-Magnesiumbromid auf den Aldehyd.

2-Methyl-5-isopropyl-cyclohexyliden-1-methyl-äthyl-carbinol. (Formel VIII).

30 g des Aldehydes wurden langsam zu einer Äthyl-Magnesiumbromidlösung getropft, bereitet aus 8,1 g Magnesium und 36,32 g Äthylbromid, in 150 cm³ Äther (dies ist das Doppelte der berechneten Menge an Grignard-Reagens). Die Reaktion ist nicht so heftig, dass Kühlung notwendig wäre. Nach 12stündigem Stehen wurde eine

¹⁾ Die erste genaue Untersuchung des Aldehydes, die Darstellung des Semicarbazones und die Polarisation ist von Herrn E. Kumbli ausgeführt worden.

Stunde auf dem Wasserbade gekocht, dann in üblicher Weise mit eisgekühlter Ammoniumchloridlösung zersetzt. Als das Rohprodukt unter 11 mm Druck destilliert wurde, konnte deutlich eine Wasserabspaltung bemerkt werden. Deshalb wurde die Destillation unterbrochen, wieder in Äther aufgenommen und getrocknet. Eine Probe ergab mit Semicarbazid kein Semicarbazon, es war also kein Aldehyd mehr vorhanden, demnach hat auch keine 1,4-Addition stattgefunden. Um nun den sekundären Alkohol von dem durch Wasserabspaltung entstandenen Kohlenwasserstoff zu trennen, wurde mit fein zerschnittenem Natriummetall versetzt und durch zweimalige Wiederholung dieser Operation konnte der reine Kohlenwasserstoff abgetrennt werden, der unter 12 mm Druck zwischen 108—109° destillierte. Es handelt sich vermutlich um das 2-Methyl-5-isopropyl-cyclohexyliden-1-buten-(2), ein dünnes, farbloses Öl von terpenartigem Geruch.

0,2016 g Subst. gaben 0,6455 g CO₂ und 0,2273 g H₂O
 $C_{14}H_{24}$ Ber. C 87,42 H 12,58%
 Gef. „ 87,32 „ 12,61%

Nach dem Abdestillieren des Kohlenwasserstoffs wurde die zurückgebliebene Natriumverbindung zuerst mit Äthylalkohol, dann mit Wasser und verdünnter Salzsäure zersetzt und der sekundäre Alkohol nach üblicher Aufarbeitung im Vakuum unter 12 mm Druck bei 112° überdestilliert. Farbloses Öl.

0,1575 g Subst. gaben 0,4625 g CO₂ und 0,1768 g H₂O
 $C_{14}H_{26}O$ Ber. C 79,92 H 12,47%
 Gef. „ 80,09 „ 12,61%

Katalytische Reduktion des Aldehydes.

2-Methyl-5-isopropyl-cyclohexyl-1-acetyldehyd.

20 g Aldehyd, gelöst in 200 cm³ Alkohol von 75% wurden unter Zusatz von 20 g Nickelkatalysator mit Wasserstoff geschüttelt. Nach 2½—3 Stunden war die erforderliche Menge, d. h. 1 Mol H₂ = 2,5 Liter, aufgenommen, die Wasserstoffaufnahme ging dann nicht mehr weiter. Durch Einleiten von Wasserdampf wurde zunächst der Äthylalkohol übergetrieben und darauf das Hydrierungsprodukt. Der Alkohol wurde unter Verwendung eines Birektifikators abdestilliert, der Rückstand ausgeäthert und mit dem ätherischen Auszuge des Hauptanteils vereinigt. So wurde ein neuer Aldehyd erhalten, der unter 12 mm bei 105—107°, unter 9 mm bei 103—104° überdestillierte. Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit. Für Analyse und Polarisation wurde die Verbindung über das Semicarbazon gereinigt.

3,370 mg Subst. gaben 9,73 mg CO₂ und 3,72 mg H₂O
 $C_{12}H_{22}O$ Ber. C 79,04 H 12,12%
 Gef. „ 78,75 „ 12,35%

Polarisation:

in Substanz Rohr = 0,5 dm $t = 20^{\circ}$ $d_4^{20} = 0,9038$

Linie	C	Ca	D	Hg	Cu	F
α	+ 8,33	+ 10,25	+ 12,03	+ 15,77	+ 20,32	+ 24,86
$[\alpha]$	+ 17,77	+ 22,68	+ 26,62	+ 34,89	+ 44,97	+ 55,01

Semicarbazon: Das in üblicher Weise dargestellte Semicarbazon fiel erst auf Zusatz von Wasser aus seiner alkoholischen Lösung aus. Es konnte aus Methylalkohol umkrystallisiert werden, kleine Krystalldrusen, aus weissen Nadeln gebildet. Der Schmelzpunkt liegt bei 178—179°.

0,1002 g Subst. gaben 15,4 cm³ N₂ (13°; 738 mm)

C₁₃H₂₅ON₃ Ber. N 17,56%

Gef. „ 17,54%

Das Oxim, mit Hydroxylamin-chlorhydrat und Pyridin dargestellt, aus Alkohol umkrystallisiert, schöne weisse Nadeln vom Smp. 87° (unter Zersetzung). Die Spaltung mit Oxalsäure lieferte den Aldehyd zurück und nicht Tetrahydro-carvon. Auch dieser hydrierte Aldehyd zeigte die Farbenreaktionen (in Isopropylalkohollösung) sehr deutlich.

Oxydation des ungesättigten Aldehydes mit Kaliumpermanganat.

20 g des 2-Methyl-5-isopropyl-cyclohexylden-acetaldehydes wurden in einem grossen Stutzen unter kräftiger Eiskühlung mit Soda-lösung emulgiert; unter beständigem starkem Turbinieren liess man 4-proz. Kaliumpermanganatlösung zutropfen, bis durch eine Tüpfelprobe das Ende der Oxydation erkannt wurde. Nach dem Einengen unter Zusatz von etwas Alkohol auf dem Wasserbade wurde vom Braunstein abfiltriert, dann Wasserdampf eingeleitet zur Entfernung von flüchtigen Anteilen. Es konnte im Destillat etwas Tetrahydro-carvon aufgefunden werden, möglicherweise geht also die Oxydation über dieses Keton. Aus der hinterbleibenden alkalischen Lösung wurde das Hauptprodukt der Oxydation nach dem Ansäuern und Ausäthern als dunkelbraunes Öl abgeschieden. Die Destillation unter 12 mm Druck lieferte zwei Fraktionen:

1. gelbliches Öl vom Sdp. 165°. Es krystallisierte nach einigem Stehen und konnte aus einem Gemisch von Benzin-Benzol umkrystallisiert werden. Der Körper hatte dann den Smp. 114°. Die Analyse zeigt, dass hier Isopropyl-bernsteinsäure vorlag, für welche der Smp. 114—118° angegeben ist.

4,370 mg Subst. gaben 8,355 mg CO₂ und 2,980 mg H₂O

C₇H₁₂O₄ Ber. C 52,50 H 7,56%

Gef. „ 52,14 „ 7,63%

2. eine Fraktion von 180—190°, ein dickes Öl, das nicht weiter gereinigt werden konnte. Es war vermutlich β -Isopropyl-adipinsäure, die als Oxydationsprodukt des Tetrahydro-carbons bekannt ist und schwer kristallisiert.

Refraktometrische Messungen.

1. 2-Methyl-5-isopropyl-cyclohexyliden-1-acetaldehyd.

$$d_4^{20} = 0,9296 \quad t = 20^\circ$$

$$n_{H\alpha} = 1,47809 \quad n_D = 1,48103 \quad n_{H\beta} = 1,48877$$

	H α	D	H β	H β —H α
Gef.	54,865	55,154	55,910	1,045
Ber.	54,678	54,958	55,527	0,949
E. M.	+0,187	+0,196	+0,283	+ 0,096
E Σ	+0,1038	+0,1088	+0,1932	+10,12%

2. 2-Methyl-5-isopropyl-cyclohexyl-1-acetaldehyd.

$$d_4^{20} = 0,9038 \quad t = 20^\circ$$

$$n_{H\alpha} = 1,45946 \quad n_D = 1,46191 \quad n_{H\beta} = 1,46794$$

	H α	D	H β	H β —H α
Gef.	55,16	55,42	56,03	0,87
Ber.	55,17	55,42	56,03	0,86
E. M.	—0,01	\pm 0,00	\pm 0,00	+ 0,01
E Σ	—0,005	0	0	+ 0,0116%

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

Contribution à l'étude des dosages et des séparations des cations du groupe de l'hydrogène sulfuré

par P. Wenger et Ch. Cimerman.

(14. V. 31.)

Depuis un certain nombre d'années au Laboratoire de Chimie analytique de l'Université de Genève, nous avons eu l'occasion de faire de nombreuses observations pratiques sur les méthodes d'analyse qui sont actuellement en usage ou qui sont indiquées dans la littérature. Ces observations ont donné lieu à des travaux de recherches dont les résultats ont été publiés, tandis qu'un certain nombre d'entre elles n'ont pas été mentionnées. Il nous paraît

2. eine Fraktion von 180—190°, ein dickes Öl, das nicht weiter gereinigt werden konnte. Es war vermutlich β -Isopropyl-adipinsäure, die als Oxydationsprodukt des Tetrahydro-carbons bekannt ist und schwer kristallisiert.

Refraktometrische Messungen.

1. 2-Methyl-5-isopropyl-cyclohexyliden-1-acetaldehyd.

$$d_4^{20} = 0,9296 \quad t = 20^\circ$$

$$n_{H\alpha} = 1,47809 \quad n_D = 1,48103 \quad n_{H\beta} = 1,48877$$

	H α	D	H β	H β —H α
Gef.	54,865	55,154	55,910	1,045
Ber.	54,678	54,958	55,527	0,949
E. M.	+0,187	+0,196	+0,283	+ 0,096
E Σ	+0,1038	+0,1088	+0,1932	+10,12%

2. 2-Methyl-5-isopropyl-cyclohexyl-1-acetaldehyd.

$$d_4^{20} = 0,9038 \quad t = 20^\circ$$

$$n_{H\alpha} = 1,45946 \quad n_D = 1,46191 \quad n_{H\beta} = 1,46794$$

	H α	D	H β	H β —H α
Gef.	55,16	55,42	56,03	0,87
Ber.	55,17	55,42	56,03	0,86
E. M.	—0,01	\pm 0,00	\pm 0,00	+ 0,01
E Σ	—0,005	0	0	+ 0,0116%

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

Contribution à l'étude des dosages et des séparations des cations du groupe de l'hydrogène sulfuré

par P. Wenger et Ch. Cimerman.

(14. V. 31.)

Depuis un certain nombre d'années au Laboratoire de Chimie analytique de l'Université de Genève, nous avons eu l'occasion de faire de nombreuses observations pratiques sur les méthodes d'analyse qui sont actuellement en usage ou qui sont indiquées dans la littérature. Ces observations ont donné lieu à des travaux de recherches dont les résultats ont été publiés, tandis qu'un certain nombre d'entre elles n'ont pas été mentionnées. Il nous paraît

maintenant opportun de résumer, en un seul article, toutes ces observations qui peuvent être utiles au chimiste praticien, pour lui éviter les écueils que nous avons nous-mêmes rencontrés au cours de l'exécution des analyses.

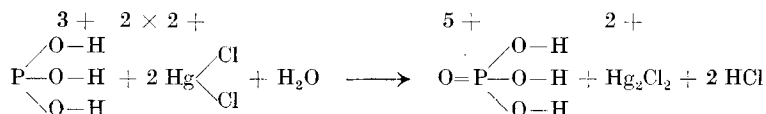
Nous nous sommes bornés à relater dans cette publication les observations relatives aux méthodes qui se rapportent au groupe de cations, précipités à l'état de sulfures par l'hydrogène sulfuré, en milieu acide.

Nous indiquerons, dans un premier chapitre, les cas ayant trait aux dosages simples gravimétriques et, dans le second chapitre, les cas concernant quelques séparations des cations du groupe indiqué.

CHAPITRE I. DOSAGES SIMPLES. MERCURE.

1^o *Dosage à l'état de calomel*, d'après *Rose*. Le principe connu a été indiqué pour la première fois par *Rose*¹⁾. L'acide phosphoreux réduit l'ion mercurique en calomel en présence d'acide chlorhydrique.

Le phosphore trivalent positif se transforme en pentavalent positif, le mercure passant de l'état bivalent positif à l'état monovalent positif.



On opère généralement à froid ou à 60° au maximum, on laisse refroidir 12 heures, on filtre sur *Gooch*, lave à l'eau chaude, sèche à 100° et on pèse.

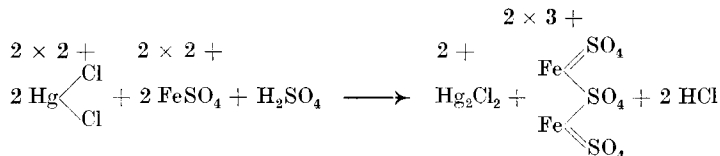
Les résultats sont, d'après *Treadwell*, trop faibles de 0,4% environ. Nos essais ont montré, en effet, que l'on n'arrive jamais à 100%, et que même l'on ne peut atteindre la précision indiquée par cet auteur dans son manuel de Chimie analytique, t. 2.

Par contre, on arrive à de meilleurs résultats en suivant la modification apportée par *Vanino* et *Treubert*²⁾. On sait que cette modification consiste à ajouter à la solution mercurique un excès d'eau oxygénée pour empêcher la réduction jusqu'au mercure métallique qui peut avoir lieu par l'acide phosphoreux lorsqu'on chauffe à 70° ou 80°. Nous avons constaté que, même en présence d'eau oxygénée, la réduction jusqu'au mercure métallique a lieu à partir d'un certain excès d'acide phosphoreux. Il faudra donc ajouter ce réducteur avec grande précaution, ce qui rend l'exécution de cette méthode très délicate. Ecart des résultats théoriques — 0,1 à — 0,2%.

¹⁾ *Poggendorfs Ann.* **110**, 522 (1860).

²⁾ *Vanino* et *Treubert*, *B.* **30**, 2808 (1897).

2) *Dosage à l'état de calomel*, d'après *Hempel*¹⁾. La réduction en calomel a lieu par le sulfate ferreux en solution sulfurique.



Le fer passe de l'état bivalent positif à l'état trivalent positif, tandis que le mercure passe de l'état bivalent positif à l'état monovalent positif.

La méthode, quoique ancienne, reste malgré tout bonne, donne des résultats suffisants (écart — 0,3, — 0,4 %) et présente l'avantage sur la précédente de ne pas être délicate.

Remarque: Il est recommandé après l'adjonction du sulfate ferreux, d'alcaliniser par la soude caustique et de chauffer à 50—60°, puis ensuite, ajouter l'acide sulfurique dilué, laisser le précipité blanc se former et maintenir encore quelques minutes la même température; autrement la précipitation risque de ne pas être complète.

3) On trouve dans la littérature encore d'autres méthodes de dosage du mercure comme calomel, par exemple, la méthode de *Vanino* et *Treubert*²⁾ qui utilise comme réducteur l'acide hypophosphoreux ou encore la méthode de *Kolb* et *Feldhofen*³⁾ qui réduit le sel mercurique par l'eau oxygénée en solution tartrique.

La première de ces méthodes donne de bons résultats, mais n'est pas recommandable à cause de sa trop grande délicatesse d'exécution.

Quant à la seconde, elle n'est pas moins compliquée et ne nous a donné que des résultats extrêmement variables, nous concluons donc à son rejet en tant que méthode quantitative.

4) A la suite de cette étude critique, l'un de nous a proposé la réduction des sels mercuriques à l'état de calomel par l'acide oxalique en présence de faibles quantités de permanganate de potassium⁴⁾. On trouvera dans l'article cité les considérations qui ont amené au principe de cette méthode et nous nous bornons à indiquer ici le mode opératoire qui nous a donné des résultats satisfaisants. Nous devons noter cependant que cette modification n'est applicable que lorsqu'on se trouve en présence d'une solution contenant le bichlorure de mercure.

Mode opératoire: 0,2—0,3 gr. de bichlorure de mercure sont dissous dans l'eau additionnée d'acide chlorhydrique. On ajoute

¹⁾ *Hempel*, A. **110**, 176 (1859)

²⁾ *Vanino* et *Treubert*, B. **30**, 1999 (1897).

³⁾ *Kolb* et *Feldhofen*, Z. angew. Ch. **20**, 1977 (1907).

⁴⁾ *Wenger* et *Stehli*, Supp. Arch. gen. **1922**, C. R. des séances de la Sté de Phys. et Hist. Natur. **39** (2), 114 (1922).

2 gr. environ d'acétate d'ammonium, puis 0,4—0,5 gr. d'oxalate d'ammonium. Le volume étant de 100 cm³, on chauffe cette liqueur à 70—80°, on ajoute goutte à goutte, en remuant, 1 cm³ d'une solution de permanganate de potassium 0,1-n. Le chlorure mercurieux précipite sous forme floconneuse en même temps qu'il se produit un dégagement d'anhydride carbonique. On laisse reposer, le précipité se dépose. On filtre par décantation et lave à l'eau chaude; le précipité est transporté dans un creuset de *Gooch* taré, on lave à l'eau, sèche à 100° et pèse à poids constant.

Résultats obtenus:

	Hg ₂ Cl ₂ calculé	Hg ₂ Cl ₂ trouvé	% du résultat théorique
1°	0,2361 gr.	0,2357 gr.	99,83
2°	0,2361	0,2362	100,04
3°	0,2361	0,2366	100,21
4°	0,2361	0,2360	99,97
5°	0,2361	0,2359	99,93

5) *Dosage à l'état métallique.* Nous avons également étudié les méthodes qui ont pour principe de réduire le mercure à l'état métallique. Soit entre autres: réduction par le chlorure stanneux, par l'acide arsénieux, par le sulfate d'hydrazine, par le chlorhydrate d'hydroxylamine, par l'aldéhyde formique, enfin par le peroxyde de sodium.

Ces méthodes donnent, en général, de bons résultats. Cependant, il nous semble que la pesée du mercure à l'état métallique n'est pas suffisamment pratique pour que l'on puisse classer ces dosages parmi ceux que l'on est convenu d'appeler classiques.

6) *Dosage comme sulfure.* On sait que l'on peut doser le mercure à l'état de sulfure, soit en utilisant comme réactif l'hydrogène sulfuré, soit en se servant du sulfure d'ammonium (méthode de *Volhard*). Ces deux modes de dosages décrits dans tous les ouvrages classiques donnent de bons résultats et nous les conseillons surtout lorsqu'on envisage le problème de la séparation du mercure d'avec d'autres éléments.

7) *Autres méthodes.* Il existe, en littérature, la discussion de plusieurs autres méthodes, nous en avons étudié quelques-unes et nous pensons utile d'indiquer ici que la méthode qui consiste à doser le mercure comme chromate de dimercurammonium¹⁾, conduit à une moyenne de résultats dont l'écart à la théorie est de — 0,3 à — 0,4 %.

¹⁾ *Litterscheid*, Arch. Pharm. **241**, 306 (1903).

Une deuxième, qui précipite le mercure à l'état d'iodure, donne des résultats qui ne permettent pas de l'utiliser dans le domaine de la pratique¹⁾.

Une méthode qui permet d'obtenir l'arséniate de mercure $[\text{Hg}_3(\text{AsO}_4)_2]$ a été indiquée par *Pretzfeld*²⁾, mais les essais que nous avons exécutés en conformité avec les indications de l'auteur n'ont donné que des résultats absolument négatifs. Cette méthode n'est donc pas applicable.

Par contre, la précipitation du mercure comme sulfocyanure double de mercure et de zinc $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ donne de bons résultats³⁾. Cependant une fois le précipité obtenu, il est bon de le laisser reposer 3 à 4 heures, tandis que l'auteur indique 1 heure seulement. (Pour les détails de dosage du mercure, voir aussi thèse *Stehli*⁴⁾).

BISMUTH.

Les méthodes suivantes que l'on peut considérer comme classiques ont été étudiées par *Balavoine*⁵⁾:

1° A l'état de Bi_2O_3 — soit directement, soit en précipitant au préalable comme carbonate, sous-nitrate et sulfure.

2° A l'état métallique par réduction au moyen du cyanure de potassium.

3° A l'état de sulfure.

Les résultats obtenus sont conformes aux indications des traités.

Nous indiquerons donc plus spécialement les résultats obtenus par des méthodes moins générales qui sont relatées dans la littérature, mais qui ne se retrouvent pas dans tous les traités.

4) *Dosage par le formiate de sodium*⁶⁾. La solution nitrique de bismuth est neutralisée par le carbonate de potassium. On ajoute un grand excès de formiate de sodium ($d = 1,084$) et quelques gouttes d'acide formique à 5%; on fait bouillir 5 minutes en rajoutant quelques gouttes d'acide formique; on filtre, lave avec de l'eau bouillante, sèche à 105—110°, calcine et pèse comme Bi_2O_3 .

Résultats obtenus:

	Bi pesé	Bi_2O_3 trouvé	% du résultat théorique
1°	0,2984 gr.	0,3346 gr.	100,6
2°	0,2745	0,3091	101,0
3°	0,2803	0,3130	100,1
4°	0,1632	0,1828	100,4
5°	0,2063	0,2338	101,6

¹⁾ *Liversedge*, *The Analyst* **33**, 217 (1908); *Z. angew. Ch.* **21**, 954 (1908).

²⁾ *Pretzfeld*, *Am. Soc.* **25**, 198 (1903).

³⁾ *Cohn*, *B.* **34**, 3502 (1901); *G. S. Jamieson*, *Am. Soc.* **40**, 1036 (1918).

⁴⁾ *Stehli*, Thèse de Doctorat No 683, Genève 1921.

⁵⁾ *Balavoine*, Thèse de Doctorat, Genève 1905.

⁶⁾ *Little et Cahen*, *C.* **1910**, II, 1166; *Benkert et Smith*, *C.* **1897**, I, 308.

Les prises 1, 3 et 4 ont été lavées par une quantité d'eau considérable (300—400 cm³), ce qui prouve que cette méthode exige un lavage très complet, autrement les résultats sont trop forts (voir essais 2 et 5).

5) *Dosage par l'aldéhyde formique*¹⁾. Le principe de la méthode est le suivant: le bismuth est précipité à l'état métallique par une solution alcaline d'aldéhyde formique.

Les essais effectués sont conformes aux données de *Treadwell* (Manuel de Chimie analytique, t. 2). Voici d'ailleurs les résultats obtenus.

Résultats obtenus:

	Bi pesé	Bi trouvé	% du résultat théorique
1 ^o	0,2500 gr.	0,2522 gr.	100,88
2 ^o	0,2500	0,2524	101,12
3 ^o	0,2500	0,2523	100,94
4 ^o	0,2500	0,2521	100,84

Comme on le voit, ils sont trop forts de 1 % environ. Par contre, des résultats précis ont été obtenus en dissolvant le bismuth métallique obtenu dans l'acide nitrique et en reprécipitant le bismuth par le carbonate d'ammonium, puis en le dosant à l'état d'oxyde.

Résultats obtenus:

	Bi pesé	Bi trouvé	Bi ₂ O ₃ trouvé	% du résultat théorique
1 ^o	0,2500 gr.	0,2520 gr.	0,2783 gr.	99,80
2 ^o	0,2500	0,2522	0,2784	99,84
3 ^o	0,2500	0,2525	0,2785	99,92
4 ^o	0,2500	0,2523	0,2784	99,84

6) *Dosage par le thiosulfate de sodium*²⁾. Principe: On précipite le bismuth d'une solution neutre à l'état de Bi₂S₃ par le thiosulfate de sodium à chaud. Le sulfure est filtré sur un *Gooch* que l'on chauffe dans un courant d'hydrogène sulfuré, mais pas au rouge. Les essais que nous avons effectués ne donnent que des résultats discordants qui ne nous permettent pas de recommander la méthode.

7) *Dosage comme phosphate de bismuth*³⁾. La solution diluée, très faiblement nitrique, d'un sel de bismuth est additionnée, presque à

¹⁾ *Vanino et Treubert*, B. **31**, 1303 (1898). ²⁾ *Faktor*, C. **1900**, II, 67—20.

³⁾ *Salkowski*, B. **38**, 3943 (1905); *Staeher et Scharfenberg*, B. **38**, 3862 (1905); Z. anal. Ch. **59**, 21 (1920); *Schoeller et Waterhouse*, C. **1921** II, 691; *Moser*, Z. anal. Ch. **45**, 19 (1906).

l'ébullition et très lentement, d'une solution 0,2-n. de phosphate d'ammonium en excès. Le précipité de phosphate de bismuth BiPO_4 se dépose au bout d'un certain temps; on filtre par décantation et on lave à l'eau chaude. On sèche le précipité, on sépare du filtre, on incinère le filtre, on ajoute le précipité et on calcine.

Certains auteurs utilisent le phosphate de sodium qui donne aussi de bons résultats, mais il semble que le phosphate d'ammonium est préférable parce que l'on ne risque pas d'avoir une augmentation de poids par suite du mauvais lavage du précipité, par le fait que le phosphate d'ammonium est facilement décomposable par la chaleur.

Résultats obtenus:

	BiPO_4 calculé	BiPO_4 trouvé	% du résultat théorique
1 ^o	0,4578 gr.	0,4581 gr.	100,06
2 ^o	0,3586	0,3585	99,96
3 ^o	0,4775	0,4779	100,08
4 ^o	0,6177	0,6181	100,07

8) *Dosage comme molybdate de Bismuth* ($\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{ MoO}_3$)¹⁾. La solution de nitrate de bismuth est précipitée par une solution acide de molybdate d'ammonium. Le mode opératoire est assez compliqué et les résultats obtenus sont inexacts, ce qui provient du fait qu'il ne se forme pas un composé bien défini et stable.

(Pour les détails de dosages du bismuth voir aussi thèses de *Plumez* et *Fuchs*²⁾).

CUIVRE.

Les méthodes classiques pour le dosage du cuivre, décrites dans tous les traités sont:

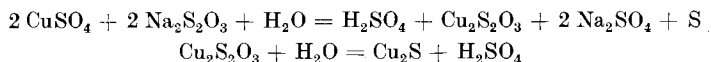
- 1^o Dosage du cuivre comme oxyde (CuO).
- 2^o Dosage du cuivre comme sulfure (Cu_2S).
- 3^o Dosage du cuivre comme sulfocyanure (CuCNS).

Les résultats qu'elles nous ont données sont conformes aux indications de la littérature et nous ne nous y attarderons pas. De même que pour le bismuth nous allons passer en revue un certain nombre de méthodes moins générales, mais qui peuvent cependant rendre des services appréciables.

¹⁾ *Miller* et *Van Dyke Cruser*, *Am. Soc.* **27**, 116 (1905).

²⁾ *Plumez*, Thèse de doctorat No 760, Genève 1925; *Fuchs*, Thèse de doctorat No 769, Genève 1925.

4) *Dosage par le thiosulfate de sodium*¹⁾. Le principe repose sur les équations:



On précipite la solution de sulfate de cuivre à l'ébullition par une solution de thiosulfate de sodium bouillante.

On obtient le sulfure cuivreux qui peut être dosé comme tel.

Résultats obtenus:

	$\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$ employé	$\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$ trouvé (calculé d'après Cu_2S trouvé)	% du résultat théorique
1 ^o	0,99884 gr.	0,99945 gr.	100,06
2 ^o	0,99884	0,99850	99,96

La méthode est exacte.

5) *Précipitation par l'ammoniaque et transformation en oxyde CuO à l'ébullition*²⁾. On ajoute à la solution de sulfate de cuivre de l'ammoniaque jusqu'à ce que la coloration bleu foncé se manifeste; on porte ensuite à l'ébullition et, à cette température, l'oxyde de cuivre précipite. On filtre, calcine et pèse comme CuO.

Résultats obtenus:

	$\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$ employé	$\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$ trouvé (calculé d'après CuO trouvé)	% du résultat théorique
1 ^o	0,99884 gr.	1,0017 gr.	100,29
2 ^o	0,99884	1,0005	100,16

La méthode est rapide et bonne, mais les résultats sont légèrement trop forts.

6) *Méthode de O. Jannasch et O. Routala*³⁾. Si l'on traite une solution de cuivre par une quantité de sucre de canne telle que la soude caustique ne précipite plus les ions de cuivre, l'eau oxygénée provoque une coloration vert-émeraude qui, en chauffant, passe au bleu, puis se décolore en donnant un précipité jaune qui devient finalement rouge et qui est Cu_2O . On le dose ensuite comme oxyde cuivrique CuO.

¹⁾ Girard, Ann. chim. anal. **4**, 382 (1899); C. **1900**, I, 66.

²⁾ Vaubel, Z. analyt. Ch. **49**, 314 (1910); Z. angew. Ch. **22**, 1716 (1909).

³⁾ Jannasch et Routala, B. **45**, 598 (1912); C. **1912**, I, 1335.

Résultats obtenus:

	CuSO ₄ + 5 H ₂ O employé	CuSO ₄ + 5 H ₂ O trouvé (calculé d'après CuO trouvé)	% du résultat théorique
1 ^o	0,49942 gr.	0,49460 gr.	99,03
2 ^o	0,49942	0,49980	100,08
3 ^o	0,49942	0,50024	100,16

En suivant exactement les conditions données par les auteurs, la méthode donne de bons résultats.

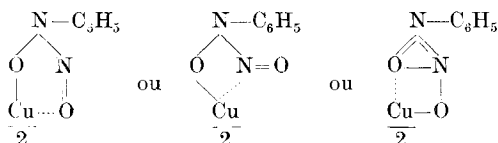
7) *Méthode de A. Bayer*¹⁾. On précipite le cuivre de sa solution comme oxyde cuivreux en solution alcaline et en présence de tartrate sodico-potassique par le chlorhydrate d'hydroxylamine. On dose finalement le cuivre comme CuO.

Résultats obtenus:

	CuSO ₄ + 5 H ₂ O employé	CuSO ₄ + 5 H ₂ O trouvé (calculé d'après CuO trouvé)	% du résultat théorique
1 ^o	1,24855 gr.	1,25310 gr.	100,36
2 ^o	1,24855	1,24030	99,33
3 ^o	1,25354	1,25405	100,04
4 ^o	1,24360	1,24370	100,01

Nous avons observé que pour une bonne précipitation il faut avoir une quantité double de chlorhydrate d'hydroxylamine, à celle indiquée par l'auteur. La méthode dans ces conditions donne de bons résultats.

8) *Méthode par précipitation au moyen du « Cupferron »*²⁾. La solution de sulfate de cuivre est acidulée par l'acide acétique en présence d'acétate d'ammonium, on précipite alors par le Cupferron (C₆H₅N(NO)ONH₄). On obtient un sel complexe qui aurait pour formule d'après *Baudisch*:



On filtre, lave à l'eau froide, puis avec une solution de carbonate de sodium à 1% et encore une fois à l'eau. Le filtre est

¹⁾ *Bayer*, Z. anal. Ch. **51**, 729 (1912).

²⁾ *Fresenius*, Z. anal. Ch. **50**, 35 (1911); *Biltz et Hödtke*, Z. anorg. Ch. **66**, 426 (1910); *Baudisch*, Ch. Z. **33**, 1298 (1909).

brûlé et le tout est transformé en sulfure cuivreux par la méthode de *Rose*. On peut également calciner comme oxyde cuivrique.

Remarque: Lors de la précipitation, il faut prendre le double de la quantité théorique de cupferron.

Résultats obtenus:

	$\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$ employé	$\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$ trouvé (calculé d'après CuO trouvé)	% du résultat théorique
1 ^o	0,49942 gr.	0,49961 gr.	100,04
2 ^o	0,49942	0,50087	100,29

La méthode donne de bons résultats à condition que le lavage soit effectué comme indiqué ci-dessus.

9) *Méthode de Jannasch et Biedermann*¹⁾. Méthode basée sur la précipitation par le sulfate d'hydrazine. La solution de sulfate de cuivre contenant 5 gr. de soude caustique dans 50 cm³ d'eau est additionnée de 1 à 2 cm³ d'une solution chaude de sulfate d'hydrazine à 3%. On chauffe en remuant, il se forme l'oxyde cuivreux Cu_2O , on ajoute encore 3 cm³ de sulfate d'hydrazine; Cu_2O est réduit en cuivre métallique. On filtre, lave à l'eau chaude, calcine et pèse comme oxyde cuivrique.

Résultats obtenus:

	$\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$ employé	$\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$ trouvé (calculé d'après CuO trouvé)	% du résultat théorique
1 ^o	0,49942 gr.	0,49741 gr.	99,59
2 ^o	0,49942	0,49333	99,77
3 ^o	0,49942	0,49836	99,78
4 ^o	0,49942	0,49899	99,91

Les résultats sont un peu faibles.

10) *Méthode de P. B. Dallimore*²⁾. La méthode est basée sur l'action de l'acide hypophosphoreux. La liqueur de sulfate de cuivre est additionnée d'une solution d'acide hypophosphoreux à 25% en excès et d'un égal volume d'eau, puis chauffée au bain-marie; le sel cuivrique est réduit en cuivre métallique, on filtre, lave à l'eau, puis à l'alcool et à l'éther, on sèche et on pèse. On peut également transformer le cuivre par calcination en oxyde cuivrique.

¹⁾ *Jannasch et Biedermann*, B. **33**, 631 (1900).

²⁾ *Dallimore*, C. **1909**, II, 1897; Pharm. Journ. [4] **29**, 271 (1908).

Résultats obtenus :

	$\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$ employé	$\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$ trouvé (calculé d'après CuO trouvé)	% du résultat théorique
1 ^o	0,99884 gr.	0,99922 gr.	100,03
2 ^o	0,99884	0,99860	99,97

La méthode donne des résultats très exacts. (Pour les détails de dosage du cuivre, voir aussi thèse de *Durst*¹⁾).

ANTIMOINE.

Les méthodes classiques gravimétriques sont :

1) *La méthode de Henz*²⁾, basée sur la précipitation de l'antimoine comme pentasulfure d'antimoine, puis ensuite transformation du pentasulfure en trisulfure par chauffage dans un courant d'anhydride carbonique.

2) *La méthode de Vortmann et Metzl*³⁾ consiste à précipiter l'antimoine par l'hydrogène sulfuré directement à l'état de trisulfure.

Les deux méthodes ont donné des résultats exacts; elles sont d'ailleurs suffisamment connues pour qu'il soit inutile d'insister sur leur emploi.

3) *Méthode de Bunsen et Baubigny*⁴⁾. Le principe de la méthode repose sur le fait que l'anhydride antimonique se transforme par calcination en antimoniate d'antimonyle, $\text{SbO}_3\text{—Sb=O}$.

Cette méthode a donné des résultats faibles.

	Sb_2O_3 pesé	Sb_2O_4 trouvé	soit en Sb_2O_3	% du résultat théorique
1 ^o	1,089 gr.	1,1401 gr.	1,081 gr.	99,26
2 ^o	0,661	0,691	0,654	98,94

4) *Méthode de Classen*⁵⁾. Cette méthode consiste à précipiter, par le cadmium ou l'étain, l'antimoine métallique qui se trouve en solution sous forme de chlorure.

La méthode est rapide et donne des résultats satisfaisants (un peu faibles):

¹⁾ *Durst*, Thèse de doctorat No 735, Genève 1923.

²⁾ *Henz*, Z. anorg. Ch. **37**, 1 (1903).

³⁾ *Vortmann* et *Metzl*, Z. anal. Ch. **44**, 525 (1905).

⁴⁾ *Baubigny*, C. r. **124**, 499 (1897).

⁵⁾ *Classen*, J. pr. **92**, 477 (1864).

	Sb ₂ O ₃ pesé	soit Sb métallique	Sb trouvé	% du résultat théorique
1 ^o	0,5921 gr.	0,4930 gr.	0,4920 gr.	99,79
2 ^o	0,4040	0,3360	0,3341	99,43

(Pour les détails de dosages d'antimoine voir aussi Thèse de *Paraud*¹⁾).

ARSENIC.

Les méthodes classiques gravimétriques sont:

1^o Dosage à l'état de pyroarséniate de magnésium (*Levol*). Méthode connue donnant des résultats quantitatifs.

2^o Dosage à l'état de trisulfure (As₂S₃).

3^o Dosage à l'état de pentasulfure (As₂S₅).

Ces dosages donnent également de bons résultats.

Remarque: Lorsqu'on se trouve en présence d'anhydride arsénieux on peut dissoudre celui-ci dans l'hydroxyde de sodium et oxyder à l'état pentavalent par l'eau oxygénée.

A côté de ces méthodes, nous avons en outre étudié:

4) *Le dosage comme arséniate de bismuth.* Principe de la méthode: On oxyde l'arsenic en acide arsénique par l'acide nitrique; on évapore à sec, reprend par l'eau et acidule par l'acide nitrique. On introduit une solution nitrique de nitrate de bismuth contenant 4 à 5 fois le poids de l'arsenic en bismuth; on filtre sur *Gooch*, lave avec l'acide nitrique de densité 1,31 et sèche à 105°.

Résultats obtenus:

	As ₂ O ₃ pesé	% du résultat théorique
1 ^o	0,25 gr.	99,71
2 ^o	0,25	99,53
3 ^o	0,25	99,84

Remarque: Si la solution servant à la précipitation est trop diluée, il se produit des sels basiques de bismuth. Par contre, si elle est trop concentrée, une partie du précipité formé se redissout.

CHAPITRE II.

QUELQUES SÉPARATIONS.

CUIVRE — CADMIUM.

1) *Méthode de A. W. Hoffmann*, modifiée par *Treadwell*²⁾. Principe: On chauffe les deux sulfures avec de l'acide sulfurique à 20%, le sulfure de cadmium se dissout, tandis que le sulfure de cuivre reste insoluble.

¹⁾ *Paraud*, Thèse de Doctorat No 725, Genève 1923.

²⁾ *Hoffmann*, A. 115, 286 (1860); *Treadwell*, Traité de Ch. anal. quant.

Treadwell dans son traité détermine exactement les conditions pour la séparation quantitative et c'est cette modification que nous avons étudiée.

Résultats obtenus:

	$\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$ employé	$\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$ trouvé (calculé d'après Cu_2S trouvé)	% du résultat théorique
1 ^o	0,49942 gr.	0,49974 gr.	100,07
2 ^o	0,49942	0,49848	99,81
3 ^o	0,49942	0,49911	99,93
4 ^o	0,49942	0,50006	100,13

	$\text{CdSO}_4 + \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$ employé	$\text{CdSO}_4 + \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$ trouvé (calculé d'après CdSO_4 trouvé)	% du résultat théorique
1 ^o	0,513 gr.	0,51286 gr.	99,98
2 ^o	0,513	0,51298	99,99
3 ^o	0,513	0,51237	99,87
4 ^o	0,513	0,51261	99,92

La méthode donne de bons résultats, mais présente l'inconvénient d'une exécution très longue.

2) *Méthode de Rivot-Rose*¹⁾. Principe: On précipite le cuivre comme sulfocyanure cuivreux, le cadmium reste en solution. Après filtration la liqueur est traitée par l'eau de brome, on élimine l'excès de brome et précipite le cadmium par l'hydrogène sulfuré comme sulfure, puis on le dose comme sulfate.

Résultats obtenus:

	$\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$ employé	$\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$ trouvé (calculé d'après CuCNS trouvé)	% du résultat théorique
1 ^o	0,49942 gr.	0,49532 gr.	99,18
2 ^o	0,49942	0,49655	99,42
3 ^o	0,49942	0,49799	99,71
4 ^o	0,49942	0,49696	99,50

¹⁾ *Rivot*, C. r. **38**, 858 (1854).

	$\text{CdSO}_4 + \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$ employé	$\text{CdSO}_4 + \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$ trouvé (calculé d'après CdSO_4 trouvé)	% du résultat théorique
1 ^o	0,513 gr.	0,51250 gr.	99,90
2 ^o	0,513	0,51215	99,85
3 ^o	0,513	0,51261	99,92
4 ^o	0,513	0,51187	99,78

Les résultats sont, pour le cuivre, généralement faibles, par contre, ils sont bons pour le cadmium.

3) *Méthode de Fresenius et Haidlen*¹⁾. Principe: On précipite le cadmium par l'hydrogène sulfuré en présence de cyanure de potassium, le cuivre reste en solution à l'état de ion complexe. Le cadmium est dosé finalement comme sulfate et le cuivre, après décomposition de l'acide cyanhydrique par l'acide nitrique, est dosé comme sulfure.

Résultats obtenus:

	$\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$ employé	$\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$ trouvé (calculé d'après Cu_2S trouvé)	% du résultat théorique
1 ^o	0,49942 gr.	0,49909 gr.	99,93
2 ^o	0,49942	0,49817	99,75
3 ^o	0,49942	0,49974	100,07

	$\text{CdSO}_4 + \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$ employé	$\text{CdSO}_4 + \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$ trouvé (calculé d'après CdSO_4 trouvé)	% du résultat théorique
1 ^o	0,513 gr.	0,51286 gr.	99,98
2 ^o	0,513	0,51311	100,02
3 ^o	0,513	0,51237	99,87

La méthode donne de bons résultats, mais elle est très longue à exécuter et demande beaucoup de précautions lors de la filtration du sulfure de cadmium qu'il faut effectuer en présence d'un fort excès d'électrolyte (KCl).

4) *Méthode par le thiosulfate de sodium*²⁾. Principe: Le cuivre est précipité par le thiosulfate de sodium à l'état final de sulfure cuivreux en solution très faiblement sulfurique; les ions de cadmium restent en solution. On filtre, précipite le cadmium par l'hydrogène sulfuré et dose finalement comme sulfate.

¹⁾ Treadwell, Traité de Chim. anal. quant.

²⁾ Donath, Ch. Z. **32**, 629 (1908).

Résultats obtenus:

	$\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$ employé	$\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$ trouvé (calculé d'après Cu_2S trouvé)	% du résultat théorique
1 ^o	0,49942 gr.	0,50163 gr.	100,44
2 ^o	0,49942	0,50068	100,25
3 ^o	0,49942	0,50131	100,38
4 ^o	0,49942	0,50037	100,19

	$\text{CdSO}_4 + \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$ employé	$\text{CdSO}_4 + \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$ trouvé (calculé d'après CdSO_4 trouvé)	% du résultat théorique
1 ^o	0,513 gr.	0,50990 gr.	99,39
2 ^o	0,513	0,51139	99,68
3 ^o	0,513	0,51091	99,59
4 ^o	0,513	0,51200	99,80

Remarque: Lors de la séparation, le cuivre précipité comme sulfure cuivreux renferme toujours des traces de cadmium qui provoquent, lors du dosage, des résultats élevés. Par conséquent les résultats obtenus pour le cadmium sont faibles. Si l'on veut obtenir de bons résultats, il faut redissoudre le sulfure cuivreux dans de l'acide et répéter la précipitation par le thiosulfate de sodium.

5) *Méthode par l'acide hypophosphoreux*¹⁾. Méthode basée sur la réduction d'une solution de sulfate de cuivre (0,1 gr. dans 100 cm³) par l'acide hypophosphoreux à l'ébullition. Le cuivre spongieux obtenu ainsi peut être séparé du cadmium par filtration sur *Gooch*. On le dose alors, soit à l'état de cuivre métallique, soit à l'état d'oxyde cuivrique par calcination. Le cadmium dans le filtrat est précipité par l'hydrogène sulfuré, puis dosé comme sulfate.

Résultats obtenus:

	$\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$ employé	$\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$ trouvé (calculé d'après CuO trouvé)	% du résultat théorique
1 ^o	0,49942 gr.	0,49961 gr.	100,04
2 ^o	0,49942	0,50150	100,42
3 ^o	0,49942	0,49930	99,97
4 ^o	0,49942	0,49993	100,10
5 ^o	0,49942	0,50006	100,13
6 ^o	0,49942	0,49928	99,97
7 ^o	0,49942	0,50084	100,28

¹⁾ *Maurow et Muthmann, Z. anorg. Ch. 11, 268 (1896).*

	$\text{CdSO}_4 + \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$ employé	$\text{CdSO}_4 + \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$ trouvé (calculé d'après CdSO_4 trouvé)	% du résultat théorique
1 ^o	0,513 gr.	0,51261 gr.	99,92
2 ^o	0,513	0,51187	99,78
3 ^o	0,513	0,51237	99,87
4 ^o	0,513	0,51273	99,94
5 ^o	0,513	0,51250	99,90
6 ^o	0,513	0,51261	99,92
7 ^o	0,513	0,51286	99,98

La méthode est bonne et rapide¹⁾.

BISMUTH — CADMIUM.

1) *Méthode par l'eau oxygénée ammoniacale*²⁾. La méthode est basée sur la formation de peroxydes de bismuth, de composition variable, en milieu alcalin, avec l'eau oxygénée. On sépare ainsi le bismuth et on le dose comme Bi_2O_3 .

Le cadmium, dans le filtrat, est précipité comme carbonate, puis dosé comme oxyde.

Résultats obtenus:

	Bi pesé	en Bi_2O_3	Bi_2O_3 trouvé	% du résultat théorique
1 ^o	0,2416 gr.	0,2694 gr.	0,2691 gr.	99,88
2 ^o	0,4533	0,5054	0,5050	99,92
3 ^o	0,0408	0,0455	0,0456	100,21

	CdO théorique	CdO trouvé	% du résultat théorique
1 ^o	0,2292 gr.	0,2290 gr.	99,91
2 ^o	0,0230	0,0234	101,73
3 ^o	0,4571	0,4564	99,84

Remarque: L'essai No 2 pour le cadmium donne un résultat trop fort. Cela provient vraisemblablement de la faible proportion du cadmium dans le mélange.

2) *Méthode au cyanure de potassium*³⁾. La méthode repose sur le fait que le carbonate de cadmium est soluble dans le cyanure de potassium, tandis que le carbonate de bismuth ne l'est pas.

La solution des sels des deux métaux est précipitée avec du carbonate de potassium, on chauffe légèrement, on ajoute une solu-

¹⁾ Pour les détails de séparation cuivre-cadmium voir aussi *Wenger et Durst*, *Helv.* **6**, 642 (1923) et *Durst*, Thèse de doctorat, loc. cit.

²⁾ *Hanus et Kallauner*, *Z. anorg. Ch.* **70**, 232 (1911); *C.* **1911**, I, 1542.

³⁾ *Classen*, *Ausgew. Meth. der anal. Ch.* I, 112 (1901).

tion concentrée de cyanure de potassium, on filtre et dose le bismuth comme Bi_2O_3 . La cadmium est dosé électrolytiquement.

Résultats obtenus:

	Bi pesé	en Bi_2O_3	Bi_2O_3 trouvé	% du résultat théorique
1 ^o	0,2064 gr.	0,2300 gr.	0,2301 gr.	100,04
2 ^o	0,0318	0,0355	0,0361	101,69
3 ^o	0,3653	0,4068	0,4061	99,82

	CdO théorique	CdO trouvé	% du résultat théorique
1 ^o	0,2020 gr.	0,2024 gr.	100,19
2 ^o	0,4040	0,4051	100,27
3 ^o	0,0202	0,0200	99,01

Remarque: L'essai No 2 pour le bismuth donne un résultat trop fort et l'essai No 3 pour le cadmium trop faible. Cela provient probablement de la faible proportion de ces corps dans les mélanges.

3) *Méthode par un courant de brome*¹⁾. Le principe est basé sur la différence de volatilité des bromures, le bromure de bismuth étant le plus volatil. La méthode nous a donné des résultats variables et faibles: pour le bismuth entre 95,5 % et 97 % et pour le cadmium entre 93,8 % et 99,1 %, que nous attribuerons à la technique longue et compliquée de la méthode.

Remarque: Nous avons encore essayé la méthode au bichromate de potassium et la méthode au phosphate²⁾, mais ces méthodes nous ont donné des résultats variables.

(Pour les détails des séparations bismuth-cadmium voir aussi thèse de *Fuchs*, loc. cit.)

ARSENIC — MERCURE.

Nous avons étudié pour la séparation de ces deux éléments les méthodes suivantes dont deux d'entre elles ont été mises au point par nous³⁾. Dans les trois méthodes nous n'avons dosé que le mercure.

1) *Méthode au sulfure*. On précipite les métaux comme sulfures et on les traite par le sulfure d'ammonium fraîchement préparé, en milieu ammoniacal. L'arsenic passe en solution comme sulfosel, tandis que le mercure reste comme sulfure insoluble. Le mercure est dosé comme sulfure, tandis que l'arsenic est reprécipité comme sulfure, puis dosé ensuite comme arséniate ammoniaco-magnésien.

¹⁾ P. Jannasch, *Leitfaden der Gewichtsanalyse*, 1904, T. 2.

²⁾ Luff, *Ch. Z.* **47**, 133 (1923); Moser, *Z. analyt. Ch.* **45**, 19 (1906).

³⁾ P. Wenger et M. Schilt, *Helv.* **7**, 407 (1924); Thèse Schilt, loc. cit.

Résultats obtenus :

	As ₂ O ₃ et HgCl ₂ employés	% du résultat théorique de Hg
1 ^o	10 cm ³ de sol. à 2 % de chaque	100,40
2 ^o	„	100,55
3 ^o	„	100,48

2) *Séparation par l'ammoniaque.* Les deux éléments sont tout d'abord précipités à l'état de sulfures à partir d'une solution chlorhydrique, puis traités par l'ammoniaque.

Dans ces conditions, le sulfure d'arsenic se dissout déjà à la température ordinaire, quelle que soit la concentration de la solution ammoniacale.

Soit pendant la filtration, soit pendant le lavage, il est nécessaire d'utiliser le chlorure d'ammonium comme électrolyte pour empêcher la formation du sulfure de mercure colloïdal.

L'arsenic peut être dosé comme arséniate ammoniaco-magnésien et le mercure comme sulfure.

Résultats obtenus :

	As ₂ O ₃ et HgCl ₂ employés	% du résultat théorique du Hg
1 ^o	10 cm ³ de sol. à 2%. de chaque	100,70
2 ^o	„	100,54
3 ^o	„	100,40
4 ^o	„	100,46

Les résultats pour le mercure sont un peu forts; par contre, nous avons trouvé des résultats trop faibles pour l'arsenic, lorsque nous l'avons dosé comme arséniate ammoniaco-magnésien, ce qui peut provenir d'une oxydation incomplète avant la précipitation comme arséniate.

3) *Séparation par le bicarbonate de sodium.* On précipite les deux éléments comme sulfures, puis on les introduit dans un verre où se trouve une solution de bicarbonate de sodium saturée à la température ordinaire; on porte le tout au bain-marie, on laisse séjourner 6 à 8 heures, puis on filtre en observant les conditions connues pour le dosage du mercure comme sulfure, soit:

- a) Filtration à travers *Gooch*.
- b) Lavage avec solution contenant du chlorure d'ammonium.
- c) Lavage à l'alcool.
- d) Extraction du soufre libre avec le sulfure de carbone.
- e) Nouveau lavage à l'alcool et à l'éther et séchage à 105°—120°.

Résultats obtenus:

	As ₂ O ₃ et HgCl ₂ employés	% du résultat théorique de Hg
1 ^o	10 cm ³ de sol. à 2% de chaque	100,39
2 ^o	„	100,49
3 ^o	„	100,51
4 ^o	„	100,46

Remarque. Dans les trois méthodes décrites, nous constatons pour le mercure des résultats un peu trop forts ce qui peut s'expliquer par l'élimination, malgré tout, incomplète du soufre au moyen du sulfure de carbone.

ARSENIC — BISMUTH.

Nous avons étudié les méthodes suivantes:

1) *Méthode par le sulfure de sodium.* La solution nitrique des deux éléments est neutralisée par l'ammoniaque; si le bismuth précipite en partie, il est redissous dans quelques gouttes d'acide nitrique. On porte au bain-marie et additionne petit à petit une solution à 10% de sulfure de sodium. On ajoute un excès de sulfure de sodium pour faire passer l'arsenic à l'état de sulfosel; on filtre. Le sulfure de bismuth est redissous dans l'acide nitrique, puis dosé à l'état de BiPO₄. L'arsenic est reprécipité par l'acide chlorhydrique, filtré et traité par une solution d'ammoniaque contenant de 1 à 2% de perhydrol; il passe en solution à l'état pentavalent (arséniate d'ammonium) et peut être dosé à l'état de Mg₂As₂O₇.

Remarque. Avant la précipitation de l'arsenic comme arséniate, il est indispensable de porter la solution acidulée par l'acide chlorhydrique à l'ébullition et de la maintenir ensuite quelque temps au bain-marie pour précipiter le soufre qui pourrait se trouver dans la solution. Sans cette précaution, les résultats de l'arsenic peuvent être de quelques % trop forts.

Résultats obtenus:

	Bismuth employé calculé comme BiPO ₄	Bismuth trouvé à l'état de BiPO ₄	% du résultat théorique
1 ^o	0,2960 gr.	0,2957 gr.	99,90
2 ^o	0,3272	0,3276	100,13
3 ^o	0,2887	0,2893	100,20
4 ^o	0,0922	0,0920	99,77

	Arsenic employé calculé en Mg ₂ As ₂ O ₇	Arsenic trouvé à l'état de Mg ₂ As ₂ O ₇	% du résultat théorique
1 ^o	0,3397 gr.	0,3392 gr.	99,85
2 ^o	0,3182	0,3176	99,81
3 ^o	0,3359	0,3350	99,81
4 ^o	0,5878	0,5866	99,80

La méthode est bonne.

2) *Méthode par précipitation du bismuth comme phosphate.* De la solution nitrique le bismuth est directement précipité comme phosphate par le phosphate d'ammonium (voir dosages simples) et l'arsenic qui reste en solution est précipité comme sulfure, redissous par l'ammoniaque et l'eau oxygénée et dosé comme pyroarséniate.

Résultats obtenus:

	Bismuth employé calculé comme BiPO_4	Bismuth trouvé à l'état de BiPO_4	% du résultat théorique
1 ^o	0,2966 gr.	0,2970 gr.	100,14
2 ^o	0,3187	0,3194	100,21
3 ^o	0,3040	0,3043	100,09
4 ^o	0,3164	0,3168	100,13

	Arsenic employé calculé en $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$	Arsenic trouvé à l'état de $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$	% du résultat théorique
1 ^o	0,3465 gr.	0,3456 gr.	99,75
2 ^o	0,3049	0,3040	99,71
3 ^o	0,3348	0,3344	99,87
4 ^o	0,2918	0,2915	99,88

Remarque: La séparation du bismuth par précipitation à l'état de phosphate donne d'assez bons résultats, mais comme dans les analyses courantes, le bismuth et l'arsenic à séparer se trouvent à l'état de sulfures, cette méthode n'est pas spécialement recommandable.

3) *Séparation par traitement des sulfures par l'ammoniaque et l'eau oxygénée.* Après une étude complète de l'action de l'eau oxygénée en solution ammoniacale sur le sulfure de bismuth seul et en présence de sulfure d'arsenic, nous sommes arrivés au mode opératoire suivant:

Le mélange des sels de bismuth et d'arsenic est précipité par l'hydrogène sulfuré, le liquide est porté à l'ébullition pour chasser l'hydrogène sulfuré. on laisse déposer, on décante¹⁾ et on traite le précipité par l'ammoniaque concentré à douce température: de cette façon le sulfure d'arsenic entre en solution. On filtre et lave le précipité du sulfure de bismuth. Le filtrat est additionné de perchlore pour oxyder l'arsenic à l'état pentavalent; on le dose comme $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$.

Le sulfure de bismuth est dissous dans l'acide nitrique et dosé comme phosphate.

¹⁾ On peut également filtrer les deux sulfures et traiter par une solution chaude d'ammoniaque sur le filtre.

Résultats obtenus:

	Bismuth employé calculé comme BiPO_4	Bismuth trouvé à l'état de BiPO_4	% du résultat théorique
1 ^o	0,3508 gr.	0,3503 gr.	99,86
2 ^o	0,3301	0,3293	99,76
3 ^o	0,2737	0,2729	99,70
4 ^o	0,3685	0,3678	99,79

	Arsenic employé calculé en $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$	Arsenic trouvé à l'état de $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$	% du résultat théorique
1 ^o	0,3206 gr.	0,3196 gr.	99,70
2 ^o	0,3270	0,3261	99,92
3 ^o	0,3024	0,3027	100,11
4 ^o	0,3476	0,3463	99,64

(Pour les détails des séparations Arsenic-Bismuth, voir aussi Thèse de *Plumez*¹⁾).

ANTIMOINE — ÉTAÏN.

Nous avons étudié les méthodes suivantes:

1) *Méthode de Clarke*²⁾. Le principe consiste à précipiter la solution contenant les sels des deux métaux par l'hydrogène sulfuré en présence d'acide oxalique. Dans ces conditions, l'antimoine seul précipite à l'état de sulfure, tandis que l'étain tétravalent reste en solution. L'antimoine est dosé comme trisulfure et l'étain comme bioxyde après qu'on a chassé l'acide oxalique et reprécipité l'étain comme sulfure. Pour les détails voir les Traités pratiques.

Résultats obtenus:

	Antimoine employé	Antimoine trouvé	% du résultat théorique
1 ^o	0,0578 gr.	0,0575 gr.	99,48
2 ^o	0,1841	0,1839	99,89
3 ^o	0,3462	0,3461	99,97
	Etain employé	Etain trouvé	% du résultat théorique
1 ^o	0,2753 gr.	0,2751 gr.	99,92
2 ^o	0,1087	0,1083	99,63
3 ^o	0,0644	0,0641	99,53

¹⁾ *Plumez*, Thèse de Doctorat, loc. cit.

²⁾ *Clarke*, Chem. News XXI, 124 (1870).

La méthode est bonne, mais très longue.

2) *Méthode de Rose*. Indiquée dans tous les traités, elle est basée sur le fait qu'en solution alcaline, alcoolique étendue, le stannate de sodium est soluble, tandis que le métaantimoniato de sodium est insoluble.

Résultats obtenus:

	Antimoine employé	Antimoine trouvé	% du résultat théorique
1 ^o	0,6164 gr.	0,2245 gr.	37,22
2 ^o	0,2811	0,1534	54,57

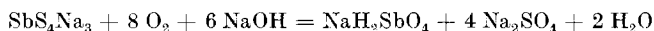
	Etain employé	Etain trouvé	% du résultat théorique
1 ^o	0,1101 gr.	0,2981 gr.	270,75
2 ^o	0,3112	0,3653	117,38

Les résultats, comme on le voit, sont inapplicables, pour les raisons suivantes:

1) La transformation de l'étain et de l'antimoine en sels de sodium par fusion avec l'hydroxyde de sodium est incomplète.

2) La solubilité du métaantimoniato de sodium dans la solution alcoolique est relativement grande et nous avons retrouvé jusqu'à 50 % de ce composé dans le filtrat avec le stannate de sodium.

3) *Méthode de Tomula*¹⁾. C'est une modification et un perfectionnement de la méthode précédente: La solution alcaline contenant les sulfosels des deux éléments est traitée par le perhydrol à 80° jusqu'à ce que l'oxygène commence à se dégager très violemment. L'antimoine précipite alors comme antimoniato de sodium.



On dilue à 250 cm³ et l'on refroidit en agitant, après avoir ajouté 75 cm³ d'alcool; on laisse reposer pendant 12 heures. Le précipité est filtré, lavé avec l'alcool à 35°, contenant une faible quantité de soude caustique. On le redissout, on le reprécipite et finalement on le calcine, enfin on pèse à l'état de SbO₃Na.

L'étain est dosé dans la liqueur par une des méthodes habituelles.

¹⁾ Tomula, Z. anorg. Ch. **118**, 81 (1921).

Résultats obtenus:

	Antimoine employé	Antimoine trouvé	% du résultat théorique
1 ^o	0,6428 gr.	0,6421 gr.	99,89
2 ^o	0,2851	0,2846	99,82
3 ^o	0,3817	0,3796	99,44

	Étain employé	Étain trouvé	% du résultat théorique
1 ^o	0,1345 gr.	0,1332 gr.	99,19
2 ^o	0,4384	0,4351	99,24
3 ^o	0,2431	0,2422	99,62

Les résultats obtenus dans nos expériences ont été satisfaisants (un peu trop faibles). Cependant en dosant l'étain, après séparation par l'hydrogène sulfuré, nous avons très souvent obtenu une couleur du précipité légèrement orangé ce qui prouve qu'une petite quantité d'antimoine a passé en solution.

ARSENIC — ANTIMOINE — ÉTAI¹⁾.

Le principe de la méthode choisie est de séparer l'arsenic par distillation à l'état de trichlorure en présence de chlorure ferreux, l'antimoine à l'état métallique par le fil de fer et l'étain finalement comme sulfure et dosé comme oxyde.

Pour vérification, nous avons désagrégé un mélange des trois oxydes: As_2O_3 , Sb_2O_3 , SnO_2 par la soude caustique, en creuset d'argent, repris la solution chlorhydrique et séparé les trois éléments, comme indiqué plus haut, en suivant les indications citées dans le manuel d'analyse volumétrique, 2ème édition, par *L. Duparc* et *P. Wenger*, pour la distillation de l'arsenic, *Classen* pour le dosage de l'antimoine par le fil de fer et des traités classiques pour le dosage de l'étain en le précipitant comme sulfure et en le dosant finalement comme SnO_2 .

La méthode a donné de bons résultats.

Remarque. Lors de la séparation de l'antimoine et de l'étain seuls, on peut séparer l'antimoine par électrolyse, en suivant les indications données par *A. Fischer*²⁾ et précipiter l'étain comme sulfure, puis doser comme SnO_2 .

¹⁾ *H. Grouitch*, Travail inédit, 1919, Lab. de Chim. analytique, Université Genève.

²⁾ *A. Fischer*, Z. anorg. Ch. **42**, 363 (1904).

TABLEAU RÉCAPITULATIF.

Eléments	Forme du dosage	Valeur du dosage d'après nos essais
I. — DOSAGES SIMPLES.		
Hg	Comme calomel (Rose)	Résultats faibles. Exécution délicate
	Comme calomel (Rose modifiée par Vanino et Treubert)	Résultats bons. Exécution délicate
	Comme calomel (Hempel)	Résultats suffisants, plutôt faibles
	Comme calomel (Vanino et Treubert)	Résultats suffisants. Trop grande délicatesse d'exécution
	Comme calomel (Wenger et Stehli)	Résultats bons, mais méthode applicable seulement pour HgCl_2
	Comme calomel (Kolb et Feldhofen)	Résultats inexacts et variables
	Comme Hg métallique.	Résultats bons, mais la pesée de mercure métallique est peu pratique
	Comme sulfure	Résultats bons
	Comme chromate de dimercurammonium (Litterscheid)	Résultats faibles
	Comme iodure de mercure (Liversedge)	Méthode inutilisable
	Comme arséniate de mercure (Pretzfeld)	Méthode inutilisable
	Comme sulfo cyanure double de mercure et de zinc	Résultats bons
Bi	Comme $\left\{ \begin{array}{l} \text{sulfure} \\ \text{sousnitrate.} \\ \text{carbonate} \end{array} \right.$	Ces méthodes classiques n'ont pas donné lieu à une étude critique de notre part
	Par le formiate de sodium	Résultats suffisants, plutôt forts
	Par l'aldéhyde formique (Vanino et Treubert)	Résultats trop forts
	(Même méthode mais avec notre modification)	Résultats bons
	Par le thiosulfate de sodium	Résultats discordants
	Comme phosphate	Résultats bons
	Comme molybdate	Résultats inexacts. Méthode compliquée
Cu	Comme oxyde (CuO)	Résultats bons, plutôt forts
	Comme sulfure	Résultats bons
	Comme sulfo cyanure	Résultats bons, plutôt faibles
	Par le thiosulfate de sodium (Girard)	Résultats bons
	Par l'ammoniaque et transformation en oxyde (Vaubel)	Résultats bons, plutôt forts. Méthode rapide
	Comme Cu_2O par le sucre de canne (Jannasch et Routala)	Résultats bons, mais la méthode exige une application absolue des conditions
	Comme Cu_2O par le chlorhydrate d'hydroxylamine (Bayer)	Résultats bons. (Mais en suivant la remarque que nous avons faite.)

Eléments	Forme du dosage	Valeur du dosage d'après nos essais
Cu	Méthode au cupferron	Résultats bons
	Précipitation comme cuivre métallique par le sulfate d'hydrazine (Jannasch et Biedermann) . .	Résultats bons, mais plutôt faibles
	Précipitation comme cuivre métallique par l'acide hypophosphoreux (Dallimore)	Résultats bons
Sb	Comme pentasulfure-trisulfure (Henz)	Résultats bons
	Comme trisulfure (Vortmann et Metzl)	Résultats bons
	Comme antimoniate d'antimoinyle (Bunsen et Baubigny)	Résultats faibles
	Comme antimoine métallique (Classen)	Résultats bons, plutôt faibles
As	Comme pyroarséniate	Résultats bons
	Comme trisulfure	Résultats bons, plutôt forts
	Comme pentasulfure	Résultats bons, plutôt forts
	Comme arséniate de bismuth . . .	Résultats bons, plutôt faibles
		Méthode délicate

II. — SÉPARATIONS.

Cu—Cd	Séparation des sulfures par acide sulfurique à 20% (Hoffmann, modification Treadwell) . . .	Résultats bons Exécution longue
	Précipitation du cuivre comme sulfocyanure (Rivot-Rose) . . .	Résultats faibles pour le cuivre, bons pour le cadmium
	Précipitation du cadmium par l'hydrogène sulfuré en présence de cyanure de potassium (Fresenius-Haidlen)	Résultats bons, méthode délicate
	Méthode au thiosulfate de sodium	Résultats bons à condition d'une double précipitation
	Méthode à l'acide hypophosphoreux (Marrow et Multhmann) . . .	Résultats bons. Méthode rapide
Bi—Cd	Méthode par l'eau oxygénée ammoniacale	Résultats suffisants, mais dépendent cependant des proportions réciproques des deux corps
	Méthode au cyanure de potassium	Résultats suffisants, mais dépendent cependant des proportions réciproques des deux corps
	Méthode par un courant de brome	Résultats variables et faibles
	Méthode au bichromate de potassium	Résultats variables
	Méthode au phosphate	Résultats variables

Eléments	Forme du dosage	Valeur du dosage d'après nos essais
As—Hg	Méthode au sulfure	Résultats bons, plutôt forts pour le mercure
	Séparation par l'ammoniaque . .	Résultats bons, plutôt forts pour le mercure
	Séparation par le bicarbonate de sodium	Résultats bons, plutôt forts pour le mercure
As—Bi	Méthode au sulfure	Résultats bons
	Séparation par traitement des sulfures par l'ammoniaque et l'eau oxygénée	Résultats bons
	Séparation par le phosphate d'ammonium	Résultats bons
Sb—Sn	Précipitation de l'antimoine par l'hydrogène sulfuré en présence d'acide oxalique (Clarke) . . .	Résultats bons Exécution très longue
	Précipitation de l'antimoine à l'état de métaantimoniate (Rose)	Résultats inexacts
	Même méthode, modification de Tomula	Résultats suffisants, plutôt faibles
Sb—As—Sn	Séparation de l'arsenic par distillation, de l'antimoine à l'état métallique et de l'étain comme sulfure-oxyde	Résultats suffisants

Laboratoire de Chimie analytique, Université de Genève,
Mai 1931.

Die Existenz undissoziierter Salz-molekeln in wässerigen Lösungen starker Elektrolyte¹⁾

von L. Dede.

(18. V. 31.)

Die klassische Dissoziationstheorie von *Arrhenius* vernachlässigt nicht nur den Einfluss des Lösungsmittels, sondern vor allem auch die Wirkung der elektrischen Felder der gelösten Ionen aufeinander. Da diese Felder u. a. auch die Beweglichkeit der Ionen gegeneinander hemmen, so wird dadurch der Eindruck erregt, als sei die Zahl der Ionen kleiner, als der Elektrolytmenge entspricht, was aber nichts

¹⁾ Vorgetragen in der Winterversammlung der Schweiz. chem. Gesellschaft in Bern am 28. Februar 1931, und veröffentlicht auf den Beschluss des Redaktions-Komitees.

Eléments	Forme du dosage	Valeur du dosage d'après nos essais
As—Hg	Méthode au sulfure	Résultats bons, plutôt forts pour le mercure
	Séparation par l'ammoniaque . .	Résultats bons, plutôt forts pour le mercure
	Séparation par le bicarbonate de sodium	Résultats bons, plutôt forts pour le mercure
As—Bi	Méthode au sulfure	Résultats bons
	Séparation par traitement des sulfures par l'ammoniaque et l'eau oxygénée	Résultats bons
	Séparation par le phosphate d'ammonium	Résultats bons
Sb—Sn	Précipitation de l'antimoine par l'hydrogène sulfuré en présence d'acide oxalique (Clarke) . . .	Résultats bons Exécution très longue
	Précipitation de l'antimoine à l'état de métaantimoniate (Rose)	Résultats inexacts
	Même méthode, modification de Tomula	Résultats suffisants, plutôt faibles
Sb—As—Sn	Séparation de l'arsenic par distillation, de l'antimoine à l'état métallique et de l'étain comme sulfure-oxyde	Résultats suffisants

Laboratoire de Chimie analytique, Université de Genève,
Mai 1931.

Die Existenz undissoziierter Salz-molekeln in wässerigen Lösungen starker Elektrolyte¹⁾

von L. Dede.

(18. V. 31.)

Die klassische Dissoziationstheorie von *Arrhenius* vernachlässigt nicht nur den Einfluss des Lösungsmittels, sondern vor allem auch die Wirkung der elektrischen Felder der gelösten Ionen aufeinander. Da diese Felder u. a. auch die Beweglichkeit der Ionen gegeneinander hemmen, so wird dadurch der Eindruck erregt, als sei die Zahl der Ionen kleiner, als der Elektrolytmenge entspricht, was aber nichts

¹⁾ Vorgetragen in der Winterversammlung der Schweiz. chem. Gesellschaft in Bern am 28. Februar 1931, und veröffentlicht auf den Beschluss des Redaktions-Komitees.

anderes bedeutet, als dass neben den Ionen ein undissoziierter Anteil in der Lösung vorhanden ist. Diese Betrachtungsweise ist bei schwachen Elektrolyten fruchtbar gewesen, hat aber bei starken Elektrolyten versagt. Die in letzterem Falle beobachteten Anomalien haben dann zur Aufstellung der elektrostatischen Theorie geführt, deren vornehmsten Ausbau wir in der *Debye'schen* Theorie der Elektrolyte besitzen.

Diese Theorie, die zunächst nur für ideal verdünnte Lösungen aufgestellt worden ist, hat als grundsätzliche Voraussetzung die Annahme einer vollständigen Dissoziation der starken Elektrolyte in wässriger Lösung. Sie rechnet also nicht mehr mit einem undissoziierten Anteil. Für verdünnte Lösungen liefert diese Theorie eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit dem Experiment. Auch in Lösungen mit endlicher Verdünnung stimmte sie noch, wenn diese Verdünnung in chemischem Sinne noch als gross zu bezeichnen war. Für den Chemiker spielen aber Konzentrationen, die merklich grösser sind, als die der *Debye'schen* Theorie zugrunde gelegten, eine ganz überragend viel grössere Rolle. Und gerade in diesem Konzentrationsgebiet, das etwa mit 0,2-normal beginnt, treten bereits Diskrepanzen zwischen den experimentellen Ergebnissen und den Forderungen der Theorie auf. Um nicht die Grundlagen der ganzen Theorie umzustossen, ist zunächst von *Bjerrum* der Begriff der Ionenassoziation eingeführt worden, d. h. dass die Ionen als solche fortbestehen, dass aber infolge ihrer grösseren Nähe ihre elektrostatischen Felder sich derart beeinflussen, dass ihre Beweglichkeit gegeneinander aufgehoben ist. Es besteht also immer noch ein merklicher Unterschied zwischen dieser Ionenassoziation und einer undissoziierten Molekel, bei der zwischen Anion und Kation eine feste chemische Bindung als bestehend anzunehmen ist. Dieser Auffassung steht die Annahme wirklich undissoziierter Salzmolekeln in den wässrigen Lösungen starker Elektrolyte gegenüber. Es ist m. W. bisher nicht ein einziger Fall gefunden, bei dem eine klare Entscheidung zwischen diesen beiden Auffassungen möglich war. Erst durch die letzten Arbeiten meiner Mitarbeiter konnte diese Entscheidung — wenigstens in einzelnen Fällen — zweifelsfrei zugunsten der Existenz undissoziierter Molekeln gefällt werden.

Um zu dieser Entscheidung zu kommen, muss ich zunächst einige Tatsachen aus der elektrostatischen Theorie rekapitulieren. Die Wirkung der Felder zweier Ionen aufeinander ist in ihrer einfachsten Form gegeben durch den Ausdruck

$$E = \frac{e_1 \cdot e_2}{D \cdot r^2},$$

bei dem e_1 und e_2 die Ionenladungen, r ihren Mittelpunktsabstand und D die Dielektrizitätskonstante (DK) des Lösungsmittels bedeutet.

Dieser Ausdruck lässt erkennen, dass die Wirkung der Ionen aufeinander, also auch die bewegungshemmende Wirkung ihrer Felder umso kleiner ist, je grösser die Dielektrizitätskonstante des zwischen ihnen befindlichen Mediums ist.

Da nun die Leitfähigkeit einer Elektrolytlösung bedingt ist durch die Anzahl der in der Raumeinheit vorhandenen Ionen und durch deren Beweglichkeit, so muss der obigen Forderung entsprechend mit wachsender DK des Lösungsmittels auch die Leitfähigkeit ansteigen. Wir wollen zunächst annehmen, dass die DK des zwischen den Ionen befindlichen Mediums von der Konzentration unabhängig, also gleich der des Lösungsmittels ist — wir werden später sehen, dass diese Voraussetzung nicht zutrifft —. Wenn wir dann den Verlauf der spezifischen Leitfähigkeit mit abnehmender Konzentration betrachten, so bewegen sich hier die beiden die Leitfähigkeit bestimmenden Faktoren in einander entgegengesetztem Sinn. Mit steigender Verdünnung nimmt die Zahl der Ionen ab, wodurch die spezifische Leitfähigkeit sinkt, gleichzeitig wächst die Entfernung der Ionen voneinander, wodurch die bewegungshemmende Wirkung der Felder abnimmt und die spezifische Leitfähigkeit ansteigt. Im Gebiete hoher Konzentrationen überwiegt der zweite Effekt, im Gebiete kleiner Konzentrationen der erste. Die Folge davon ist die Ausbildung eines ausgesprochenen Maximums. Anders verhält es sich mit der molaren Leitfähigkeit, die ja nicht unmittelbar beobachtet wird, sondern nur eine Rechengrösse ist, bei der die Leitfähigkeit stets auf die gleiche Anzahl Ionen berechnet wird. Hier fällt also der Einfluss einer Ionenabnahme fort, und es bleibt nur der Effekt, der aus der Abnahme der gegenseitigen Feldbeeinflussung resultiert. Hier kann also nur ein einsinniger Verlauf der Kurve möglich sein: nach zunächst steilem Anstieg nähert sich mit wachsender Verdünnung die Kurve immer mehr der Horizontalen. Wenn man das ungeheuer zahlreiche, experimentelle Material auf diesem Gebiete durchmustert, so wird man bei wässrigen Lösungen fast ausnahmslos eine Bestätigung dieser Forderung antreffen. Dabei ist allerdings zu beachten, dass mit relativ verschwindenden Ausnahmen die Messungen der molaren Leitfähigkeiten erst bei beträchtlichen Verdünnungen beginnen.

Schon bei rein wässrigen Lösungen im Gebiete hoher Konzentrationen stellen sich jedoch dieser Forderung Ausnahmen entgegen, indem die molare Leitfähigkeit zunächst absinkt, um dann erst allmählich durch ein Minimum in den normalen Verlauf überzugehen. Die Kurven der molaren Leitfähigkeit (λ), bezogen auf die Verdünnung (v), kurz λ - v -Kurven genannt, durchlaufen also extreme Werte. Die Kurven für Kaliumjodid und Kaliumbromid zeigen deutlich diesen Verlauf, auch die Kurve für Ammoniumnitrat zeigt noch eine Einbuchtung (Fig. 1). Die Beweglichkeit der Ionen, die, wie wir

sahen, für die Leitfähigkeit von bestimmendem Einfluss ist, wird aber nicht nur durch die Ionenfelder bestimmt, sondern auch durch die Reibung, die die Ionen bei ihrer Wanderung erfahren. Als ein Mass für diese Reibung hat man die innere Reibung der Lösung angesehen, ob mit Recht, erscheint sehr zweifelhaft¹⁾. Es ist aber

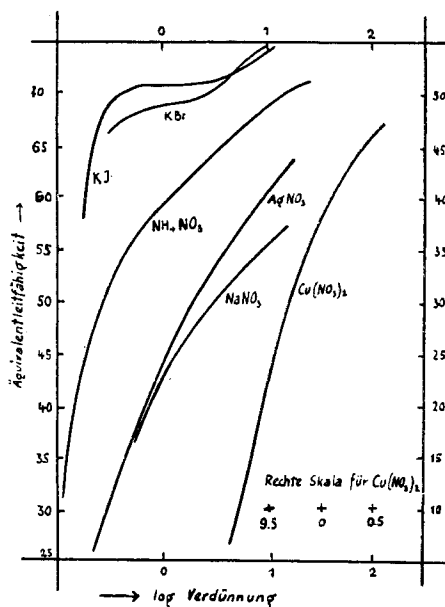


Fig. 1.

der Versuch gemacht worden, diese Reibungskomponente dadurch zu eliminieren, dass man die molare Leitfähigkeit noch mit der relativen inneren Reibung, d. h. der Reibung der Lösung bezogen auf die des Lösungsmittels = 1, multipliziert. Grössenordnungsmässig hat diese Korrektur m. E. ihre Berechtigung. Bringt man sie aber an, dann tritt die überraschende Tatsache auf, dass in fast allen Fällen im Gebiete hoher Konzentration die molare Leitfähigkeit einen anomalen Verlauf zeigt (z. B. Ce(III)chlorid, Fig. 2).

Diesem selben anomalen Verlauf begegnen wir in der Elektrochemie der nichtwässrigen Lösungen auf Schritt und Tritt auch dann, wenn die Reibungskorrektur nicht angebracht ist (s. Kaliumjodid in flüssigem Schwefeldioxyd, Fig. 3). Zur Erklärung der Anomalien der molaren Leitfähigkeit sind mancherlei Hypothesen aufgestellt worden, die z. T. schon von Anfang an den Stempel der Unwahrscheinlichkeit tragen. Es erübrigt sich darauf einzugehen, da sie ausführlich bei Walden, „Elektrochemie nichtwässriger Lösungen“²⁾,

¹⁾ In der experimentell ermittelten inneren Reibung ist auch die elektrostatische Bewegungshemmung enthalten.

²⁾ Paul Walden, Elektrochemie nichtwässriger Lösungen, Leipzig 1924, S. 224ff.

zusammengestellt sind. Wie ich schon auf der Herbsttagung der nordwestdeutschen Chemiedozenten in Kiel im Herbst 1929 ausgeführt habe, ist diese Anomalie durch das Dipolmoment des Elektrolyten selbst bedingt. Betrachten wir die DK einer Elektrolytlösung, so ist zu erwarten, dass diese gegenüber der des reinen Lösungsmittels geringer ist, weil die Dipole des Lösungsmittels durch die Ionen angezogen und in ihrer freien Beweglichkeit gehemmt sind. Die

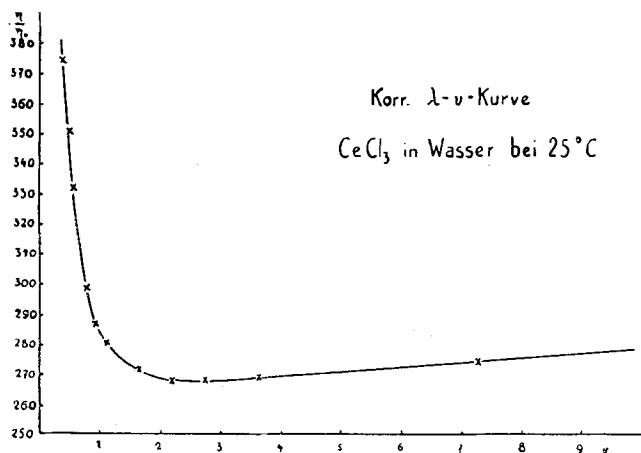


Fig. 2.

experimentelle Nachprüfung hat die Richtigkeit dieser Schlussfolgerung bei verdünnteren Lösungen ergeben. Bei höheren Konzentrationen steigt jedoch die DK wieder an und kann die ursprüngliche des reinen Lösungsmittels merklich überschreiten. Diese Tatsache ist bereits bei *Debye*, „Polare Molekeln“¹⁾, diskutiert. Dieser An-

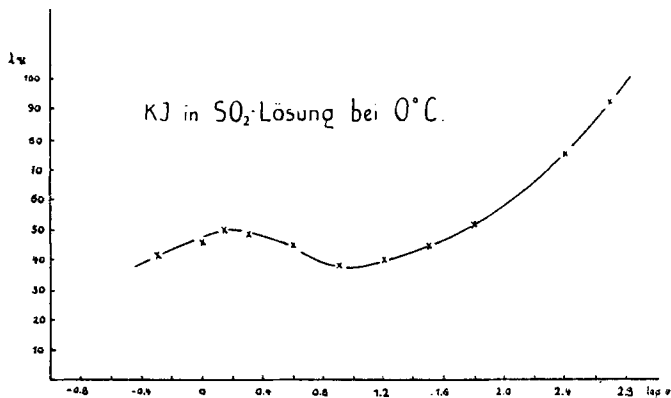


Fig. 3.

¹⁾ P. Debye, Polare Molekeln, Leipzig 1929, S. 131.

stieg ist von *Debye* mit Recht darauf zurückgeführt, dass der Elektrolyt selbst zum Dipol wird, und zwar, wenn es sich um einen starken Elektrolyten handelt, auch zu einem starken Dipol. Unentschieden ist bei *Debye* noch die Frage, ob es sich nur um eine Ionenassoziation oder um wirklich undissoziierte Molekeln handelt. In Übereinstimmung mit diesen Ausführungen ist es verständlich, dass gerade Elektrolyte, wie Kaliumjodid, Kaliumbromid u. ä., diesen Effekt besonders stark zeigen. Denn in diesen Elektrolyten haben die Ionen einen grossen Radius, die Dipole also eine beträchtliche Länge. Eine Entscheidung darüber, ob es sich um Ionenassoziation oder um undissoziierte Molekeln handelt, muss sich dann fällen lassen, wenn wir einen starken Elektrolyten haben mit Ionen von grossem Radius, der aber im undissoziierten Zustand nur einen schwachen Dipol darstellt. Solche Elektrolyte haben wir in den Halogenwasserstoffsäuren. Die in Wasser gelösten Säuren bilden neben den Halogenionen das sog. Hydron H_3O^+ , da das freie Wasserstoffion als solches infolge seiner ausserordentlichen Kleinheit — es ist ja nur der Wasserstoffkern ohne Elektronenhülle — nicht existenzfähig ist. Nach den Rechnungen von *Grimm*, deren Richtigkeit anzuzweifeln keine Veranlassung vorliegt, ist der Durchmesser des Hydrons etwa gleich dem des Rubidiumions. Haben wir es nun mit einer Ionenassoziation zu tun, so muss z. B. die Bromwasserstoffsäure ein ganz analoges Verhalten zeigen, wie das Rubidiumbromid. Die Bromwasserstoffsäure verhält sich aber in Wirklichkeit vollkommen anders. Die molare Leitfähigkeit der Bromwasserstoffsäure ist von uns bis zu einer Konzentration von mehr als 11-fach normal untersucht. Die Abhängigkeit der molaren Leitfähigkeit von der Konzentration zeigt weder ohne Berücksichtigung der inneren Reibung noch bei deren Berücksichtigung irgend eine Abweichung von der glatten Exponentialkurve (Fig. 4), während beim Kalium-

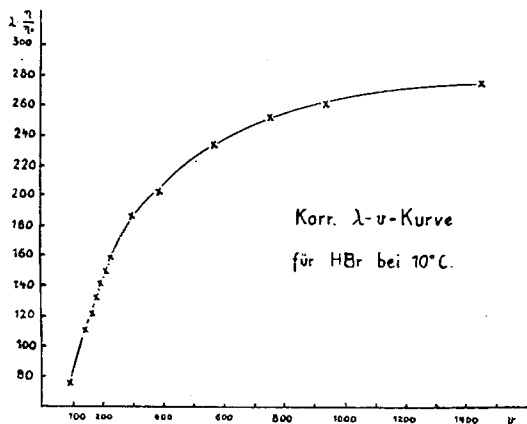


Fig. 4.

bromid, trotzdem es einen schwächeren Dipol darstellt als Rubidiumbromid, die λ , ν -Kurve bereits eine deutliche Ausbuchtung zeigt (Fig. 1). Damit dürfte die Entscheidung, wenigstens für die Bromwasserstoffsäure, eindeutig gefallen sein.

Die Dipolwirkung der undissoziierten Molekeln zeigt sich auch ganz charakteristisch bei der relativen inneren Reibung. Es ist bekannt, dass Lösungen der Halogenide, Nitrate und Chlorate der grösseren Alkalimetalle eine innere Reibung aufweisen, die kleiner ist als die des reinen Wassers. Man hat diese Erscheinung zunächst damit erklärt, dass durch die gelösten Elektrolyte die grossen polymerisierten Wassermolekeln entpolymerisiert werden und die grossen Ionen des Elektrolyten — die also schwache elektrische Felder haben — nicht oder nur sehr wenig hydratisiert sind, sodass die Grösse der sich bewegendenden Teilchen im Mittel abnimmt. Diese Auffassung mag richtig sein, aber sie ist nicht die einzige Ursache. Verdünnen wir diese Lösungen weiter, so nähert sich die innere Reibung nicht nur der des Wassers, sondern sie überschreitet sie¹⁾, um dann erst bei sehr grosser Verdünnung sich asymptotisch der Wasserreibung zu nähern. Diese Überschreitung der Reibung des Wassers ist nur so zu erklären, dass im Anfang bei höherer Konzentration durch die Dipole der undissoziierten Molekeln die gegenseitige Beeinflussung der Ionen, d. h. deren Hemmung weitgehend geschwächt ist, dass mit weiterer Verdünnung entsprechend dem Verschwinden der undissoziierten Molekeln auch deren Dipolwirkung verschwindet und nun die Hemmung der Ionen aufeinander zur Geltung kommt, was sich in einer Steigerung der inneren Reibung bemerkbar macht. Auch hier müsste, wenn die Wirkung statt auf undissoziierte Molekeln auf Ionenassoziation zurückzuführen wäre, die Bromwasserstoffsäure den gleichen Effekt zeigen. Wässrige Lösungen der Bromwasserstoffsäure haben aber eine innere Reibung, die bei allen Konzentrationen über der des Wassers liegt; sie nimmt mit steigender Verdünnung gleichmässig ab und nähert sich bei grosser Verdünnung der des Wassers; ihr Wert liegt auch bei hoher Konzentration, entsprechend der geringen Feldstärke der in Frage kommenden Ionen, nicht allzu hoch über 1 und erreicht erst bei mehr als 11-fach normal bei 20° C den Wert 2,0, während z. B. Calciumbromid, dessen Kation ein stärkeres Feld besitzt, schon bei wesentlich kleinerer Konzentration den Wert 8 erreicht. Der Parallelismus zwischen Feldstärke und relativer innerer Reibung ist von meinen Mitarbeitern Nicolai²⁾ und H. J. Müller³⁾ näher untersucht worden.

Zum Schluss meiner Ausführungen möchte ich noch den Einfluss neutraler Elektrolyte auf das optische Drehungsvermögen erwähnen.

¹⁾ K. Schneider, Diss. Rostock 1910.

²⁾ Th. Nicolai, Diss. Giessen 1928.

³⁾ H. J. Müller, Diss. Giessen 1930.

Wenn hier auch noch nicht alles geklärt ist, ja nicht einmal die schwebenden Untersuchungen abgeschlossen sind, so sind andererseits die bisherigen Ergebnisse interessant genug, um in den Kreis der Betrachtungen einbezogen zu werden. Es ist auch m. W. bisher noch nicht versucht worden, die optische Drehung organischer Substanzen bzw. deren Beeinflussung mit dem vorliegenden Problem zu verknüpfen. Es ist eine bekannte Tatsache, dass die optische Drehung organischer Substanzen durch einen Elektrolytzusatz innerhalb kleiner Grenzen verändert wird. Hier taucht zunächst die Frage auf: Ist es das Anion, ist es das Kation, oder ist es das undissoziierte Salz, das diesen Effekt hervorruft? Zur Klärung dieser Frage hat Herr *Treusch* in meinem Institut die Einwirkung starker Elektrolyte auf das Drehungsvermögen in der Hauptsache von Rohrzucker untersucht. Dabei hat sich ergeben, dass sowohl eine Zunahme der Feldstärke des Kations wie auch der des Anions in gleichem Sinne wirkt. Das deutet darauf hin, dass es sich nicht um die Wirkung eines Ions handeln kann, sondern es muss entweder eine undissoziierte Salz-molekel oder ein assoziiertes Ionenpaar zur Wirkung kommen. Benutzt man Salze von gleichem Anion und verschiedenen Kationen von möglichst gleicher Feldstärke, wie wir sie im Kalium und Ammonium vor uns haben, so ergibt sich ferner die interessante Tatsache, dass der Effekt dann vollkommen proportional dem Molekulargewicht des Elektrolyten ist. Ich glaube diese Tatsache dahin werten zu dürfen, dass auch hier undissoziierte Salze und nicht assoziierte Ionen zur Wirkung kommen. Der Parallelismus mit dem Molekulargewicht deutet zunächst auf eine Anlagerung an polare Gruppen der optisch aktiven Molekel. Würde nun ein nur durch die elektrostatischen Kräfte assoziiertes Ionenpaar herangeführt werden, so müsste durch die Inanspruchnahme des Feldes des einen Partners seine Bindung mit dem zweiten gelockert werden. Ob dann noch ein Parallelismus in all den Fällen bestehen bliebe, erscheint mir zweifelhaft. Also auch diese Erscheinung deutet auf das Vorhandensein undissoziierter Molekeln hin. Die Auswertung der Ergebnisse dieser Arbeit muss bis zu deren Abschluss zurückgestellt werden. Uns interessiert hier nur der Parallelismus mit dem Molekulargewicht bei Kalium- und Ammoniumsalzen. Dieser ist ohne weiteres aus der beigegebenen Tabelle ersichtlich, bei der zunächst die durch die Kalium- bzw. durch die Ammoniumsalze hervorgerufene Drehungsänderung angegeben ist, und zwar in Hundertstelgraden bei Verwendung einer an Neutralsalz 1,8-molaren Konzentration. Die fünfte Spalte enthält den Wert für die Ammoniumsalze, der sich aus den Kaliumsalzen durch Rechnung ergibt, wenn wir den Kaliumwert mit dem Verhältnis der Molekulargewichte multiplizieren. Die Werte stellen absolute Drehungen bei einer Rohrlänge von 400 mm dar; sie sind reproduzierbar auf $\pm 0,005^\circ$.

Vergleich von Kalium- und Ammoniumhalogenid
für 1,8 molare Salzkonzentration.

1	2	3	4		5
Zugesetztes Salz	Molekulargewicht	Anfangsdrehung	beobachtet		berechnet
			α	$\Delta\alpha$	$\Delta\alpha$
KCl	74,56	7,08	6,92	0,16	
NH ₄ Cl	53,50	6,96	6,85	0,11	0,11
KBr	119,02	7,36	7,10	0,26	
NH ₄ Br	97,96	6,94	6,73	0,21	0,21
KJ	166,02	7,38	6,93	0,45	
NH ₄ J	144,96	6,94	6,56	0,38	0,39

Als Lichtquelle diente eine Quecksilberdampfampe, bei der die beiden gelben Linien ($\lambda = 5790 \text{ \AA}$; $\lambda = 5769 \text{ \AA}$) herausgefiltert wurden. Die Drehung bezieht sich also auf deren optisches Mittel.

Bad Nauheim, den 28. Februar 1931,
Staatlich Hessisches Institut für Quellenforschung.

Neue Derivate des Diphenyls

von J. Feldmann.

(23. V. 31.)

Das wichtigste Diphenylderivat ist wohl das Benzidin. Die grosse Bedeutung, die es in der Farbenindustrie zur Darstellung von direktziehenden Baumwollfarbstoffen erlangt hat, ist kaum zu überschätzen. Es soll auch deshalb im Zusammenhang kurz auf die Baumwollfarben eingegangen werden.

Die für die Baumwolle einst wichtigsten Farbstoffe waren die Beizenfarben, die als Naturprodukte vorliegen, wie die Holzfarben und Cochenille. Eine Ausnahme machen Indigo und seine Derivate. Die nur mit Hilfe von Metallhydroxyden (Aluminium-, Chrom-, Eisenhydroxyd) erzeugten Färbungen gehören neben den Küpen- und Naphtol-AS-Farben zu den echten Farbstoffen. Erhebliche Bedeutung besitzt heute noch vor allem das Alizarinrot bzw. Türkischrot, das bekanntlich den Aluminiumlack des Alizarins darstellt. Daneben werden auch noch die Holzfarben, wie Blauholz, Gelbholz, Kreuzbeeren verwendet.

Mit der Entdeckung des Kongorot von Böttiger im Jahre 1884 beginnt in der Farbstoffindustrie eine ganz neue Phase, da der Farbstoff befähigt ist, aus wässriger Lösung mit Hilfe von aussalzenden Mitteln (Glaubersalz, Kochsalz usw.) Baumwolle ohne Beizen direkt anzufärben. Kongorot ist das Kupplungsprodukt aus tetrazotiertem Benzidin und 2 Mol Naphtionsäure.

Durch Ausarbeitung dieser Beobachtung gelang es dann, eine Reihe sogenannter substantiver Baumwollfarbstoffe zu erzeugen, die sowohl in der Lebhaftigkeit des Farbtönen, als auch in der Lichtechtheit zu erfreulichen Resultaten führten.

Vergleich von Kalium- und Ammoniumhalogenid
für 1,8 molare Salzkonzentration.

1	2	3	4		5
Zugesetztes Salz	Molekulargewicht	Anfangsdrehung	beobachtet		berechnet
			α	$\Delta\alpha$	$\Delta\alpha$
KCl	74,56	7,08	6,92	0,16	
NH ₄ Cl	53,50	6,96	6,85	0,11	0,11
KBr	119,02	7,36	7,10	0,26	
NH ₄ Br	97,96	6,94	6,73	0,21	0,21
KJ	166,02	7,38	6,93	0,45	
NH ₄ J	144,96	6,94	6,56	0,38	0,39

Als Lichtquelle diente eine Quecksilberdampfampe, bei der die beiden gelben Linien ($\lambda = 5790 \text{ \AA}$; $\lambda = 5769 \text{ \AA}$) herausgefiltert wurden. Die Drehung bezieht sich also auf deren optisches Mittel.

Bad Nauheim, den 28. Februar 1931,
Staatlich Hessisches Institut für Quellenforschung.

Neue Derivate des Diphenyls

von J. Feldmann.

(23. V. 31.)

Das wichtigste Diphenylderivat ist wohl das Benzidin. Die grosse Bedeutung, die es in der Farbenindustrie zur Darstellung von direktziehenden Baumwollfarbstoffen erlangt hat, ist kaum zu überschätzen. Es soll auch deshalb im Zusammenhang kurz auf die Baumwollfarben eingegangen werden.

Die für die Baumwolle einst wichtigsten Farbstoffe waren die Beizenfarben, die als Naturprodukte vorliegen, wie die Holzfarben und Cochenille. Eine Ausnahme machen Indigo und seine Derivate. Die nur mit Hilfe von Metallhydroxyden (Aluminium-, Chrom-, Eisenhydroxyd) erzeugten Färbungen gehören neben den Küpen- und Naphtol-AS-Farben zu den echten Farbstoffen. Erhebliche Bedeutung besitzt heute noch vor allem das Alizarinrot bzw. Türkischrot, das bekanntlich den Aluminiumlack des Alizarins darstellt. Daneben werden auch noch die Holzfarben, wie Blauholz, Gelbholz, Kreuzbeeren verwendet.

Mit der Entdeckung des Kongorot von Böttiger im Jahre 1884 beginnt in der Farbstoffindustrie eine ganz neue Phase, da der Farbstoff befähigt ist, aus wässriger Lösung mit Hilfe von aussalzenden Mitteln (Glaubersalz, Kochsalz usw.) Baumwolle ohne Beizen direkt anzufärben. Kongorot ist das Kupplungsprodukt aus tetrazotiertem Benzidin und 2 Mol Naphtionsäure.

Durch Ausarbeitung dieser Beobachtung gelang es dann, eine Reihe sogenannter substantiver Baumwollfarbstoffe zu erzeugen, die sowohl in der Lebhaftigkeit des Farbtönen, als auch in der Lichtechtheit zu erfreulichen Resultaten führten.

Im weiteren wurde dann die Beobachtung gemacht, dass beim Kuppeln des Tetrazobenzidins sich die beiden Diazoniumgruppen verschieden verhalten, obschon beide Aminogruppen sich gleichzeitig in die Diazogruppen verwandeln; die eine kuppelt energisch, während die andere bisweilen erst im Laufe einiger Tage reagiert. Dadurch wurde es möglich, gemischte Benzidin-disazofarbstoffe darzustellen.

Es sollen auch noch die Trisazofarbstoffe des Benzidins kurz erwähnt werden. Meistens werden sie aus der Benzidin-Phenol- (auch Salicylsäure)-Zwischenverbindung mit kupplungsfähigen Monoazofarbstoffen erhalten.

Ins Jahr 1887 fällt dann die Entdeckung des Primulins von *Arthur Green*. Obwohl Primulin kein Benzidin- und auch kein Azofarbstoff ist, hat das neutrale Alkalisalz direkte Affinität zu Baumwolle. *Green* machte ferner die wichtige Beobachtung, dass sich das Primulin in Substanz und auf der Faser leicht diazotieren lässt, um sich hierauf mit Aminen und Phenolen zu kuppeln, wodurch schwerer lösliche und deshalb auch echtere Farbstoffe entstehen. Die wichtigste Kombination bildet sich mit β -Naphthol; es ist dies das Primulinrot.

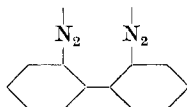
Wie bekannt, bezeichnet man solche Farbstoffe, die eine Aminogruppe enthalten und die nach der Auffärbung des Farbstoffes diazotiert und hierauf mit einem Amin oder Phenol gekuppelt werden, als Diazotierungs- oder Entwicklungsfarbstoffe.

Die nun folgenden ebenfalls direktziehenden Azofarbstoffe, die sich vom p-Phenylendiamin, 1,4-Naphtylendiamin und von J-Säurederivaten ableiten, verdanken wohl wie die Benzidin-disazofarbstoffe die Affinität zu Baumwolle der p-Diaminstruktur¹⁾. Die J-Säure soll deshalb substantive Farben liefern, weil die Amido- und die Azogruppe in amph-Stellung (2,6) stehen. Der Monoazofarbstoff Anilin \longrightarrow J-Säure (alkalisch gekuppelt) liefert immer Baumwollfarbstoffe, wenn die Aminogruppe zweckmässig substituiert ist.

Im folgenden zeigte sich, dass immer Baumwollfarben erhalten werden, wenn die Molekel eine gewisse Länge erreicht hat. Der Typus $A-N_2-B-N_2-C$ zieht aber nur dann befriedigend, wenn J-Säure als Komponente darin enthalten ist. Es sind dies die Benzolichtfarben (*Bayer*).

Es ist einleuchtend, dass auch Trisazofarbstoffe vom Typus $A-N_2-B-N_2-C-N_2-D$ direkt auf Baumwolle ziehen. In diese Klasse gehört das Benzolichtblau 2G, Naphtogenblau 2R und Sambesischwarz V.

Alle genannten Beispiele sind Farbstoffe, deren Azogruppen in p,p'-Stellung zueinander stehen. Dies scheint also zur Darstellung von substitutiven Baumwollfarben notwendig zu sein. Doch ist eine Ausnahme bekannt, das Rouge de Saint-Denis von *Rosenstiehl*²⁾ (1887), in welchem die Azogruppen in m,m'-Stellung stehen. Die Frage ist also wohl berechtigt, ob nicht eventuell weitere substantive Baumwollfarbstoffe erhalten werden können, deren Azogruppen in anderer Stellung als p,p'- resp. 4,4'-Stellung stehen. Es war naheliegend, die Herstellung solcher Farbstoffe aus einem anders als in 4,4'-Stellung substituierten Diamino-diphenyl zu versuchen. Das in Frage kommende Diamino-diphenyl ist das in 2,2'-Stellung substituierte Produkt, das, wie Versuche zeigten, äusserst leicht über die 4,4'-Disulfosäure des Diphenyls gewonnen werden kann. Die daraus erhaltenen Farbstoffe haben also folgende Konfiguration³⁾:



¹⁾ *H. E. Fierz-David*, Künstliche organische Farbstoffe, S. 146ff.

²⁾ *H. E. Fierz-David*, Künstliche organische Farbstoffe, S. 199.

³⁾ Im E. P. 329 056 (C. 1930, II, 2836) werden Azofarbstoffe aus Diaminodiphenylen (3,3', 2,4', 2,2'-Diaminodiphenyl, 2,2'-Diamino-4,4'-ditolyl, 5,5'-Diamino-2,2'-ditolyl) und Aminonaphthol-sulfonsäuren und anderen Kupplungskomponenten beschrieben. Ob die Diphenylderivate direkt aus Diphenyl gewonnen werden, ist nicht angegeben.

Dabei musste man sich allerdings auch die Frage stellen, ob es technisch einen Wert hat, solche Verbindungen darzustellen, da Diphenyl viel zu teuer war. Die einfachste Darstellungsmethode des Kohlenwasserstoffes ist das Durchleiten von Benzoldämpfen durch ein glühendes Rohr nach *Berthelot*; es findet sich daher im Steinkohlenteer, der bis vor kurzem die Hauptgewinnungsquelle darstellte. Diphenyl bildet sich auch beim Überleiten von Benzoldampf über erhitztes Bleioxyd, Antimon-trisulfid, Zinn(IV)chlorid oder Antimon(III)chlorid¹⁾. Im D.R.P. 168 291²⁾ wird Benzoldampf zusammen mit Luft und Wasserstoff durch ein auf 500° erhitztes Tonrohr bei Gegenwart von Vanadiumverbindungen geleitet, wobei Diphenylbildung stattfindet. Es sollen hier auch noch die wichtigeren Gewinnungsmethoden aufgeführt werden³⁾. Bei der Einwirkung von schmelzendem Kaliumhydroxyd auf Diphenylsulfon, aus Diphensäure und gelöschtem Kalk, aus Brombenzol in Äther mit Natrium, beim trockenen Erhitzen von 2,3,4,2',3',4'-Hexaoxydiphenyl mit Zinkstaub.

Die Gewinnung von Diphenyl aus Jodbenzol durch Kupfer bei 230° nach *F. Ullmann* und *Meyer*⁴⁾ ergibt nahezu quantitative Ausbeuten. Beim Eintragen von Zinkstaub in eine Lösung von Benzoldiazoniumsulfat in Gegenwart von Alkohol wird ebenfalls Diphenyl gebildet (*Gattermann* und *Erhardt*⁵⁾).

Beim Leiten von Acetylen und Wasserstoff durch Porzellanröhren (640–650°) entsteht neben anderen Verbindungen ebenfalls Diphenyl⁶⁾. *W. Fuchs*⁷⁾ erhält Diphenyl in einer Ausbeute von 80%, wenn Diphenylenoxyd im Wasserstoffstrom bei 450° über eine Schicht von Calciumhydrid destilliert wird.

Doch sind alle diese Verfahren technisch unbefriedigend, da sie z. T. schlechte Ausbeuten liefern oder viel zu teure Ausgangsmaterialien verwendet werden müssen. Es war vorauszusehen, dass Diphenyl mit der Zeit technische Bedeutung erlangen werde; es wurden deshalb im hiesigen Laboratorium Arbeiten durchgeführt, um durch thermische Zersetzung von Benzol unter gleichzeitigem Durchleiten von Wasserstoff Diphenyl zu erhalten. Die Versuche wurden von Herrn Dr. *G. Jaccard* gemacht. Die Umsetzung in Diphenyl geht nahezu quantitativ. Bei einer Reihe von Versuchen wurde bei Gegenwart von Quecksilber als Katalyt gearbeitet, doch die Ausbeute sank um ein wenig gegenüber dem Arbeiten ohne Quecksilber. Doch mit dem Bekanntwerden des F.P. 683 230⁸⁾ der *Federal Phosphorus Co.* wurden die Versuche abgebrochen. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass Benzol durch eine Schlange geleitet wird, in einem Bleibad auf 650° erhitzt und die Dämpfe weiter durch ein Tauchrohr in ein auf 725° erhitztes Bleibad geführt werden, wobei unter Abspaltung von Wasserstoff die Umsetzung in Diphenyl vor sich geht. Bei einmaligem Durchleiten ergibt sich eine Ausbeute von 8%. Mit Hilfe dieser neuen Darstellungsmethode für Diphenyl soll der Preis nach *L. Jenkins*, *R. McCullough*, *C. F. Booth*⁹⁾ auf ca. 1% seines früheren Wertes zu stehen kommen.

Damit ist die technische Grundlage zur direkten Darstellung von Diphenylderivaten aus Diphenyl gegeben. Neben der hier beschriebenen Verwendung zur Herstellung von neuen Azofarbstoffen aus Diphenyl wird es heute schon seiner enormen Verbilligung und seiner besonderen thermischen Eigenschaften wegen in der Technik als indirektes Heizmittel¹⁰⁾ benützt und in Amerika neuerdings auch zur Extraktion von Petroleumölen analog dem Schwefeldioxyd im *Edeleanu*-Verfahren.

Es sollen nun auch noch kurz in diesem Zusammenhang eine Reihe von den in der Literatur beschriebenen Derivaten des Diphenyls Erwähnung finden. Die Nitrierung von Diphenyl mit rauchender Salpetersäure und Eisessig liefert das 2- und 4-Nitrodiphenyl¹¹⁾. Die beiden isomeren 2,2'- und 3,3'-Dinitro-diphenyle werden leicht aus den entsprechenden Nitrobenzol-diazoniumchloriden mit Cuprochlorid nach *F. Ullmann*

¹⁾ Siehe *Beilstein*, 4. Aufl., V, 577.

⁷⁾ B. **61**, 2599 (1928).

²⁾ *Frld.* **8**, 31.

⁸⁾ C. **1930**, II, 3196.

³⁾ *Beilstein* Bd. V, 577.

⁹⁾ *Ind. and Eng. Chem.* **22**, 31 (1930).

⁴⁾ A. **232**, 40 (1885).

¹⁰⁾ C. **1930**, I, 2779.

⁵⁾ B. **23**, 1226 (1890).

¹¹⁾ *Hübner*, A. **209**, 340 (1881).

⁶⁾ Siehe *Beilstein*, 4. Aufl., Ergbd. V, S. 271.

und *Bielecki*¹⁾ erhalten. 4,4'-Dinitro-diphenyl kann auch direkt durch Aufkochen von Diphenyl mit rauchender Salpetersäure gewonnen werden²⁾. Die Reduktion zu den Aminoverbindungen gelingt leicht mit Zinn und Salzsäure.

Die Tetranitro-diphenyle 2,4,2',4' und 3,4,3',4' werden nach *Ullmann* (l. c.) aus den Chlor-dinitrobenzolen und Kupferbronze in Nitrobenzol dargestellt; ganz analog ist die Gewinnung des 2,4,6,2',4',6'-Hexanitro-diphenyls aus Pikrylchlorid und Kupferbronze bei Gegenwart von Nitrobenzol als Verdünnungsmittel (*Ullmann*).

In der erwähnten Arbeit von *L. Jenkins, R. McCullough, C. F. Booth* werden zur Reduktion des 2- und 4-Nitrodiphenyls die Produkte in Benzol gelöst und hierauf auf Eisenbohrspäne, die vorher gewaschen, mit Salzsäure befeuchtet und getrocknet wurden, einwirken gelassen, unter allmählicher Zugabe von kleinen Mengen Wasser. Am Schlusse wird die Benzollösung mit Salzsäure durchgeschüttelt, wobei die Hydrochloride der Aminoverbindungen abgeschieden werden.

Bei der alkalischen Reduktion des 2,2'-Dinitrodiphenyls ist von *Täuber*³⁾ das Diphenylenazon beobachtet worden, das auch neuerdings im D.R.P. 513 206, Kl. 12 p der *I.G. Farbenindustrie A.-G.*⁴⁾ aus Azobenzol mit AlCl_3 in Gegenwart oder Abwesenheit oxydierender Mittel behandelt, erhalten wird.

Die Reduktion des 4,4'-Dinitrodiphenyls führt zum Benzidin. Doch besitzt diese Darstellungsmethode heute noch keinen praktischen Wert. Die technische Darstellung von Benzidin geht vom Nitrobenzol aus und führt über das Azobenzol zum Hydrazobenzol, welches mit Salzsäure umgelagert wird. Die Ausbeute beträgt 85%.

Der Konstitution nach bekannte Nitro-sulfosäuren des Diphenyls sind die 4'-Nitrodiphenyl-4-sulfosäure, die durch Auflösen von 4-Nitrodiphenyl in konz. Schwefelsäure oder aus Diphenyl-4-sulfochlorid in rauchender Salpetersäure erhalten wird⁵⁾, und die 2,2'-Dinitrodiphenyl-4,4'-disulfosäure aus 2-Nitrodiazobenzol-4-sulfosäure mit Cuprochlorid von *F. Ullmann* und *L. Frentzel*⁶⁾. Zur Charakterisierung wurde das Kaliumsalz untersucht.

Sulfosäuren des Diphenyls.

Die Sulfurierung des Diphenyls mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade führt zur Diphenyl-4-sulfosäure und Diphenyl-4,4'-disulfosäure⁷⁾. Eine einheitliche Diphenyl-4-sulfosäure wird nach *E. Gebauer-Fülneegg, E. Riesz* und *S. Ilse*⁸⁾ mit konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Nitrobenzol als Verdünnungsmittel bei 50° erhalten. Das Mono-sulfochlorid kann auch nach *J. Pollak, M. Heimberg-Krauss, E. Katscher* und *O. Lustig*⁹⁾ aus Diphenyl, Chlorsulfonsäure und Tetrachloräthan als Verdünnungsmittel gewonnen werden.

Bei stärkerer Einwirkung von Schwefelsäure auf das Diphenyl entsteht die Diphenyl-4,4'-disulfosäure von *Engelhardt* und *Latschinow*⁷⁾ (vgl. auch *Fittig, A. 132, 209 [1864]*). Die Darstellung derselben wird im experimentellen Teil beschrieben. Die Säure wurde noch in das Disulfochlorid von *S. Gabriel* und *A. Deutsch*¹⁰⁾ übergeführt, um die Identität mit der von *Engelhardt* und *Latschinow* (l. c.) angegebenen Säure festzustellen. Das gereinigte Diphenyl-4,4'-disulfochlorid schmilzt übereinstimmend mit *Gabriel* und *Deutsch* bei 203°.

Bei der Behandlung von Diphenyl mit Chlorsulfonsäure ist von *J. Pollak* (l. c.) das Diphenylsulfon-4,4'-disulfochlorid dargestellt worden.

¹⁾ B. **34**, 2176 (1901).

²⁾ *Fittig, A. 124*, 276 (1862).

³⁾ B. **24**, 3081 (1891).

⁴⁾ C. **1931**, I, 1361.

⁵⁾ *Gabriel, B. 13*, 1408 (1880).

⁶⁾ B. **38**, 726 (1905) und D.R.P. 126 961, Frdl. **6**, 55.

⁷⁾ B. **6**, 194 (1873).

⁹⁾ M. **55**, 362 (1930).

⁸⁾ M. **49**, 41 (1928).

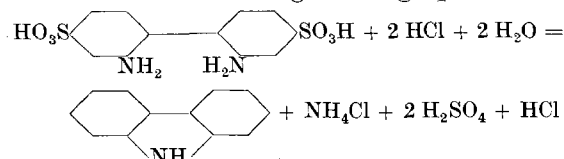
¹⁰⁾ B. **13**, 390 (1880).

Nitrierung der Diphenyl-4,4'-disulfosäure.

(Nach eigenen Versuchen.)

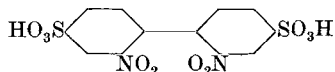
Die Diphenyl-4,4'-disulfosäure wurde mit 2 Mol Salpetersäure nitriert¹⁾, wobei sich bei der Analyse der Salze eine Dinitro-diphenyl-4,4'-disulfosäure herausstellte. Es war anzunehmen, dass das Diphenyl in 2,2'-Stellung durch die beiden Nitrogruppen substituiert werde.

Um den Beweis zu erbringen, dass die Dinitro-diphenyl-4,4'-disulfosäure mit derjenigen von *F. Ullmann* und *L. Frentzel* (l. c.) identisch war, wurde sie zunächst mit Eisen und Essigsäure nach *Béchamp*²⁾ in die Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure übergeführt und hierauf mit Salzsäure von 20% im Bombenrohr nach *E. Täuber*³⁾ in Carbazol umgesetzt. Bei dieser Reaktion, die bei ca. 230° ausgeführt wird, werden auch die beiden Sulfogruppen bei einem Überschusse von Salzsäure mit Leichtigkeit abgespalten.



Das aus Alkohol mehrmals umkrystallisierte Carbazol schmilzt bei 238°, auch die Reaktionen für dasselbe stimmen mit den Angaben der Literatur überein.

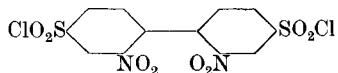
Die durch Sulfurierung und Nitrierung erhaltene Säure hat also folgende Konstitution:



Die 2,2'-Dinitro-diphenyl-4,4'-disulfosäure kann in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten werden.

Die weitere Nitrierung zur Tetranitro-diphenyl-disulfosäure gelang nicht, obschon die verschiedensten Bedingungen gewählt wurden. Beim Eingiessen des Nitrierungsgemisches in Wasser entwichen immer Ströme von nitrosen Gasen, und die Analyse der Salze ergab stets Werte für Dinitroprodukte. Es ist dies erstaunlich, da das 2,4,6,2',4',6'-Hexanitrodiphenyl von *Ullmann* (l. c.) relativ leicht zugänglich ist.

2,2'-Dinitro-diphenyl-4,4'-disulfochlorid.



Die Darstellung aus dem getrockneten Natriumsalz der Dinitro-diphenyl-disulfosäure und Phosphorpentachlorid gelingt sehr leicht.

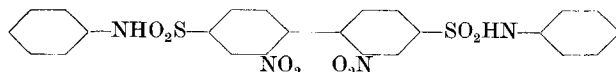
¹⁾ *H. E. Fierz-David*, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 3. Aufl., S. 19.

²⁾ *H. E. Fierz-David*, l. c. S. 21.

³⁾ *B.* **24**, 200 (1891).

Aus Äther wird das Sulfochlorid in derben Krystallen erhalten, die schwach gelbbraun gefärbt sind und sich bei 151° allmählich zersetzen, ohne vorher zu schmelzen.

2,2'-Dinitro-diphenyl-4,4'-disulfoanilid.



Die Kondensation des 2,2'-Dinitro-diphenyl-4,4'-disulfochlorides mit Anilin geht unter starker Erwärmung vor sich. Anilin wurde in grossem Überschusse verwendet, um eine vollständige Umsetzung zu erzielen, ansonst das Produkt momentan erstarrt. Dem hätte auch durch irgend ein Verdünnungsmittel abgeholfen werden können. Die Reindarstellung der Verbindung wird durch wiederholtes Auflösen in verdünnter Natronlauge und Ausfällen in verdünnter Salzsäure erzielt. Nach zwei- bis dreimaligem Umfällen ist die Substanz rosa gefärbt und analysenrein.

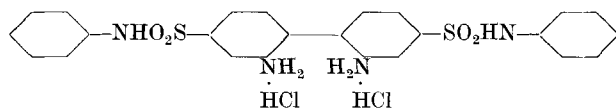
Das getrocknete Dinitro-diphenyl-disulfoanilid ist in allen organischen Lösungsmitteln äusserst leicht löslich. Beim Einengen der Lösungen wurde das Produkt aber immer nur in amorphem Zustande erhalten.

Chlorhydrat des 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfoanilides.

Die Reduktion des 2,2'-Dinitro-diphenyl-4,4'-disulfoanilides konnte nicht mit Eisen und Essig- oder Salzsäure durchgeführt werden, da die Verbindung schon beim blossen Kochen mit Wasser verharzt, was durch Säure noch beschleunigt wird. Es musste daher auf Reduktionsmethoden mit alkalischen Lösungen getrachtet werden. Dazu eignete sich Ferrosulfat und Alkali nach *L. Claisen* und *J. Shadwell*¹⁾ sehr gut.

Die Reduktion ist in $\frac{1}{4}$ Stunde beendet. Das Natriumsalz des 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfoanilides ist in heissem Wasser ziemlich schwer löslich, weshalb das Eisenhydroxyd mehrmals unter Zusatz von kleinen Mengen Natronlauge aufgeköcht und rasch filtriert werden muss, ansonst die Ausbeute der Aminoverbindung erheblich sinkt. Die Reinigung gelingt wieder am raschesten durch Ausfällen in verdünnter Salzsäure, Lösen in verdünnter Natronlauge und nochmaliges Fällen mit Säure.

Die getrocknete Substanz ist gelbbraun gefärbt. Ein krystallisiertes Produkt konnte nicht gewonnen werden. Die Analyse ergab Werte für das salzsaure Salz der Formel

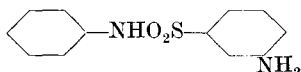


¹⁾ B. 12, 353, 1946 (1879).

Im D.R.P. 226 239¹⁾ der *Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.* in Elberfeld ist ein Verfahren zur Darstellung von gelben Wollfarbstoffen angegeben, die durch Einwirkung der Verbindungen von Aminoarylsulfonamiden, bei denen der Schwefel des Sulfonamidrestes mit einem C-Atom des die Aminogruppe enthaltenden Benzol- oder Naphthalinringes verbunden ist, und deren Derivaten auf Pyrazolone und deren Substitutionsprodukte gebildet werden. Im D.R.P. 226 240 werden Methylketol oder seine Derivate, Substitutionsprodukte oder Sulfosäuren verwendet. Das D.R.P. 230 594 verwendet Sulfosäuren des α - und β -Naphthols, D.R.P. 235 775 Acidylaminonaphtholsulfosäuren.

Die Farbstoffe aus Aminoaryl-sulfonaniliden und Derivaten mit den verschiedensten Kupplungskomponenten sind die im Handel unter dem Namen Supraminfarbstoffe bekannten Farbstoffe.

Das einfachste Beispiel, m-Aminobenzolsulfonanilid

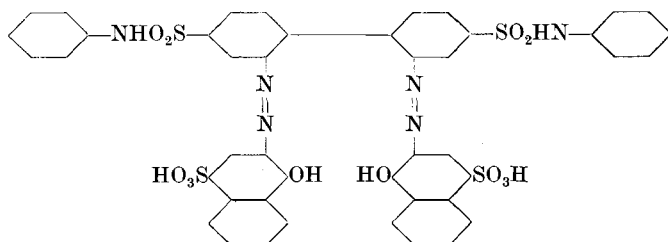


stellt gerade die halbe Molekel unserer Verbindung dar. Es wäre nun interessant gewesen, Disazofarbstoffe mit dem obigen Grundkörper zu untersuchen, die mit den Supraminfarbstoffen hätten verglichen werden können. Doch sind alle Produkte viel zu schwer löslich in Wasser, weshalb die Proben nicht näher geprüft wurden.

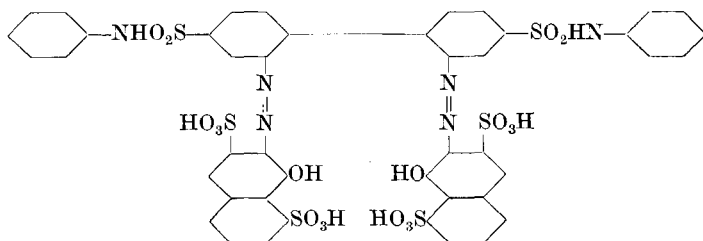
Disazofarbstoffe des 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfo-anilides.

Die Tetrazotierung gelingt leicht auf indirektem Wege. Der Tetrazokörper scheidet sich gelbbraun aus, er ist in Wasser schwer löslich. Die Kupplungen mit den Komponenten gehen momentan vor sich.

- 1) 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfoanilid \rightarrow 2 Mol *Nevile-Winther-Säure*.

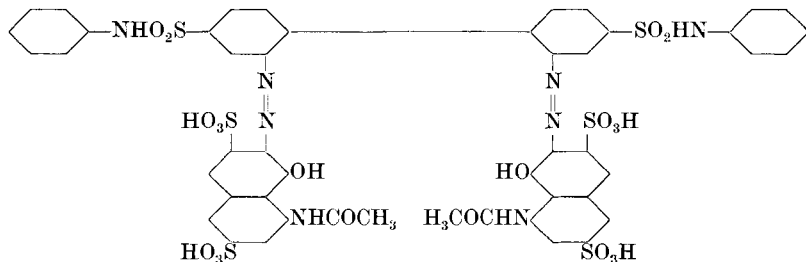


- 2) 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfoanilid \rightarrow 2 Mol ϵ -Säure.

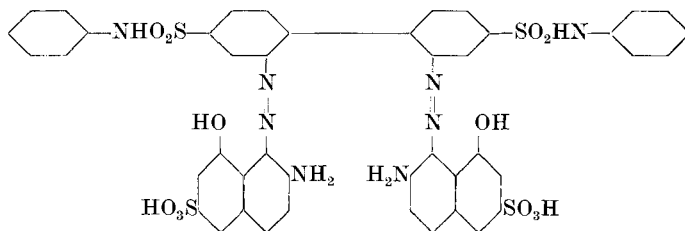


¹⁾ Frdl. 10, 806 ff.

- 3) 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfoanilid \longrightarrow 2 Mol Acetyl-H-Säure.



- 4) 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfoanilid \longrightarrow 2 Mol γ -Säure (sauer gekuppelt).



2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure.

Wie früher erwähnt, wird die Reduktion der 2,2'-Dinitrodiphenyl-4,4'-disulfosäure zur 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure mit Eisen und Essigsäure nach *Béchamp* (l. c.) ausgeführt. Die Säure wird mit einer Ausbeute bis gegen 95% der Theorie, auf Diphenyl berechnet, erhalten.

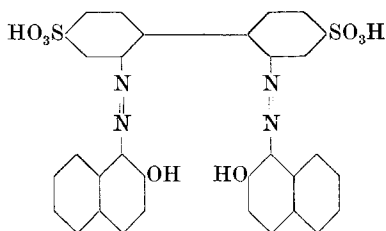
Die 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure fällt beim Ansäuern des Natriumsalzes krystallin aus. Unter dem Mikroskop bei 320facher Vergrößerung sind Würfel erkennbar. Die Säure krystallisiert mit 1 Mol Krystallwasser.

Die Vermutung, eventuell aus anders substituierten Diaminodiphenylen substantive Baumwollfarbstoffe darstellen zu können, bestätigte sich nicht. Die Farbstoffe aus der 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure ziehen alle ungenügend auf Baumwolle. Es scheint also, dass die Azogruppen in p,p'-Stellung zueinander stehen müssen, um dieser Anforderung zu genügen.

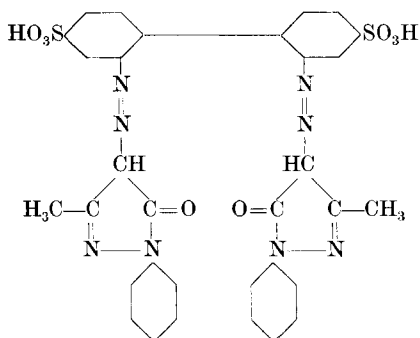
Disazofarbstoffe der 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure.

Die Tetrazotierung muss auch hier auf indirektem Wege durchgeführt werden.

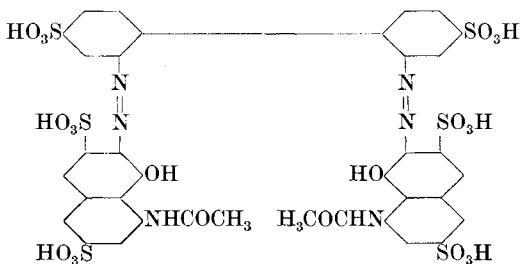
5) 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure \longrightarrow 2 Mol β -Naphthol.



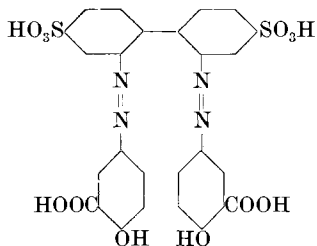
6) 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure \longrightarrow 2 Mol 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon.



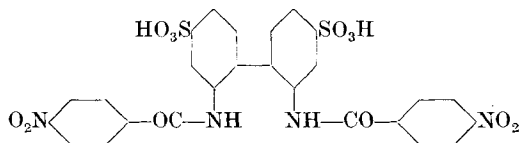
7) 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure \longrightarrow 2 Mol Acetyl-H-Säure.



8) 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure \longrightarrow 2 Mol Salicylsäure.



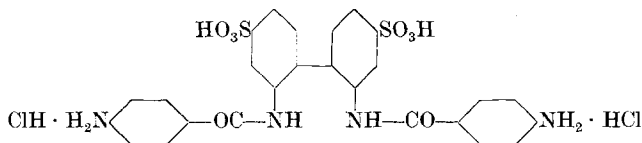
p-Nitrobenzoylderivat der 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure.



Die Kondensation der 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure mit *p*-Nitrobenzoylchlorid wurde mit Natriumacetat als Kondensationsmittel¹⁾ bei Zimmertemperatur durchgeführt. Nach ca. 10 Stunden kann keine freie Aminogruppe mehr nachgewiesen werden. Das Endprodukt ist schwach gelb gefärbt. Man löst in Natronlauge und filtriert möglichst rasch vom überschüssigen *p*-Nitrobenzoylchlorid ab, um eine Ausscheidung des Natriumsalzes des Kondensationsproduktes zu verhindern. Das Filtrat wird angesäuert, wobei die Nitrobenzoylverbindung nahezu quantitativ ausfällt. Zur Reindarstellung ist es notwendig, die Substanz mehrmals nacheinander in Natronlauge zu lösen und mit reiner Salzsäure zu fällen. Um auch die letzten Reste an *p*-Nitrobenzoylchlorid und der durch Verseifung entstandenen *p*-Nitrobenzoesäure zu entfernen, wird die getrocknete Substanz während 10 Stunden im Soxhlet-Apparat mit Äther extrahiert.

Die reine Säure konnte nicht krystallisiert erhalten werden.

p-Aminobenzoylderivat der 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure.



Nach verschiedenen vergeblichen Versuchen erwies sich die Reduktionsmethode der Nitroverbindung mit Eisen und Essig- oder Salzsäure nach *Béchamp* (l. c.) als ungeeignet, dagegen gelang die Reduktion mit Eisen und Salzsäure von 20% in der Wärme leicht. Das Aminoprodukt scheidet sich grauweiss aus. Nach dem Filtrieren wird in heisser verdünnter Natronlauge gelöst, wobei das noch anhaftende Eisen als Hydroxyd gefällt wird. Der Eisenoxydschlamm muss noch mindestens dreimal unter Zusatz von kleinen Mengen Natronlauge aufgekocht und filtriert werden, um die Reste der „Aminosäure“ zu gewinnen. Nach dem Einengen der Filtrate lässt man erkalten und versetzt hierauf mit konz. reiner Salzsäure, wobei das Hydrochlorid der „Aminosäure“ gelbbraun ausfällt.

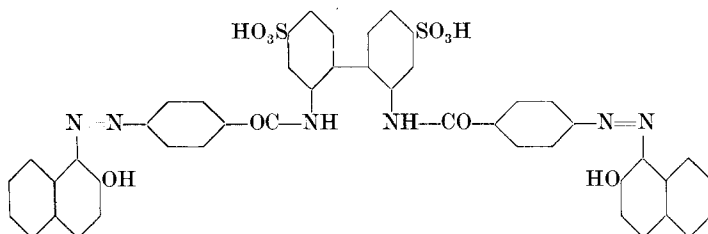
Die Reindarstellung der Verbindung gelingt durch Auflösen in verdünnter Natronlauge und nachträgliches Hinzufügen von ver-

¹⁾ D.R.P. 170 045, Frdl. 8, 175.

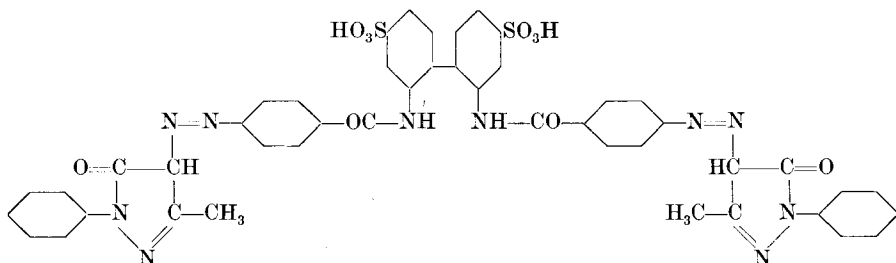
dünnter Salzsäure, bis Lackmuspapier eben gerötet wird. Um nun die Spuren an vorhandener p-Aminobenzoesäure zu entfernen, wird die Lösung mehrmals mit Äther im Scheidetrichter extrahiert. Die weitere Fällung geschieht mit konz. reiner Salzsäure. Die Substanz konnte nur in amorphem Zustande erhalten werden.

Disazofarbstoffe des p-Aminobenzoylderivates der 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure.

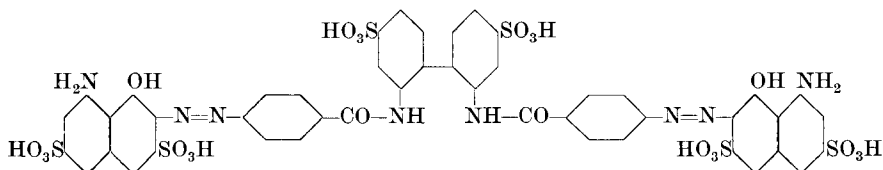
- 9) p-Aminobenzoylderivat der 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure \rightarrow 2 Mol β -Naphtol.



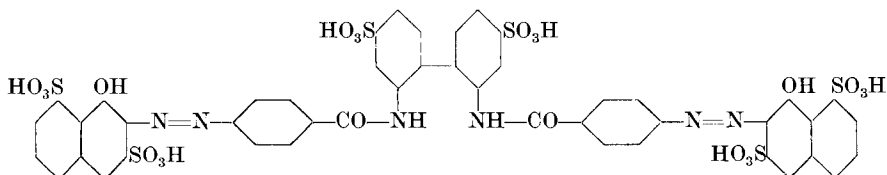
- 10) p-Aminobenzoylderivat der 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure \rightarrow 2 Mol 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon.



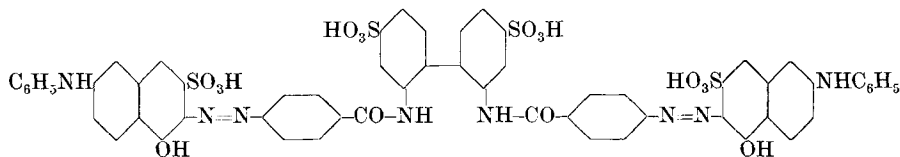
- 11) p-Aminobenzoylderivat der 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure \rightarrow 2 Mol H-Säure.



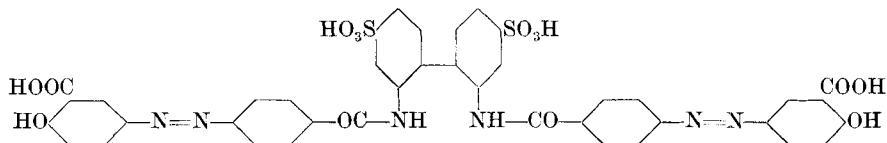
- 12) p-Aminobenzoylderivat der 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure \rightarrow 2 Mol ϵ -Säure.



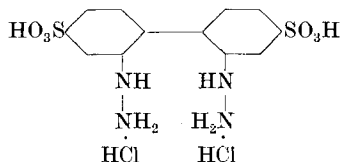
- 13) p-Aminobenzoylderivat der 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure \rightarrow 2 Mol Phenyl-J-Säure.



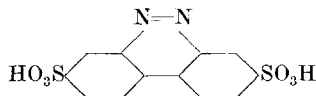
- 14) p-Aminobenzoylderivat der 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure \rightarrow 2 Mol Salicylsäure.



Di-hydrazin-chlorhydrat der 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure.



Zur Darstellung wurde zunächst die Methode von *E. Fischer*¹⁾ unter Anwendung von Natriumsulfit benützt. Doch konnte unter den verschiedensten Bedingungen kein einheitliches Produkt erhalten werden. Von *E. Täuber*²⁾ wurde bei der Bildung des Dihydrazins aus dem Di-o-diamido-diphenyl das Diphenylenazon beobachtet, das sich zwar erst bei ca. 150° mit Salzsäure unter Druck bildet. Es scheint uns nun sehr wahrscheinlich, dass in unserem Falle das gebildete Dihydrazin schon bei Siedehitze unter der Einwirkung der Salzsäure in die Diphenylenazon-disulfosäure übergeht,



doch wurde auf eine weitere Untersuchung verzichtet.

Das „Dihydrazin“ kann aber leicht nach *V. Meyer* und *M. T. Lecco*³⁾ durch Reduktion des Tetrazokörpers mit Stannochlorid erhalten werden. Die auf 0° gekühlte Mischung des Tetrazokörpers wird in die berechnete Menge Stannochlorid und Salzsäure gegossen. Die Reduktion geht momentan unter schwacher Stickstoffentwicklung vor sich. Die Temperatur der rotbraun gefärbten Lösung steigt nicht über 20°. Nach dem Filtrieren lässt man auskrystallisieren.

¹⁾ A. 190, 71 (1877).

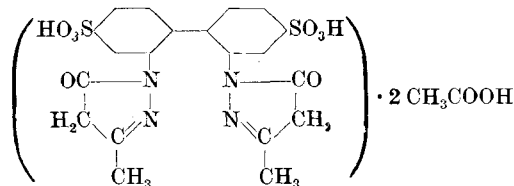
²⁾ B. 29, 2270 (1896).

³⁾ B. 16, 2976 (1883).

Es bilden sich in reichlicher Menge schwach gelb gefärbte Drusen. Der Nachweis von Hydrazin mit alkalischer Kupfersulfatlösung fällt positiv aus.

Das Rohprodukt wird aus sehr verdünnter Salzsäure nach vorherigem Aufkochen mit Blutkohle umkrystallisiert. Beim Erkalten scheidet sich das „Dihydrazin-chlorhydrat“ in farblosen kleinen Säulen aus.

Di(3-methyl-5-pyrazolon) der 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure.



Die Substanz wurde nach der Methode von *L. Knorr*¹⁾ aus dem „Dihydrazin“ und Acetessigester gewonnen. Die Kondensation wurde während 3 Stunden unter Zusatz von Essigsäure durchgeführt. Das Produkt scheidet sich nach 1 Stunde schwach gelb gefärbt aus. Durch zwei- bis dreimaliges Umkrystallisieren aus stark verdünnter Essigsäure erhält man das „Di-pyrazolon“ in sehr feinen farblosen Nadeln.

Die Analyse ergab für Stickstoff und Schwefel Werte, die auf 2 Mol Krystallessigsäure recht gut übereinstimmten. Zur Bestimmung der Essigsäure wurde die Substanz über Phosphorpentoxyd und Kaliumhydroxyd während 24 Stunden bei 11 mm auf 154° erhitzt und während weiteren 10 Stunden bei 0,3 mm auf 190°, wobei nach der vollständigen Austreibung der Essigsäure das Gewicht noch um 6,96% abnehmen sollte. Die Kondensationsbedingungen wurden variiert, doch ergaben sich keine wesentliche Änderungen.

Das „Di-pyrazolon“ wurde nun gleichwohl zur Darstellung von Farbstoffen benützt. Die Kupplungen gehen leicht vor sich.

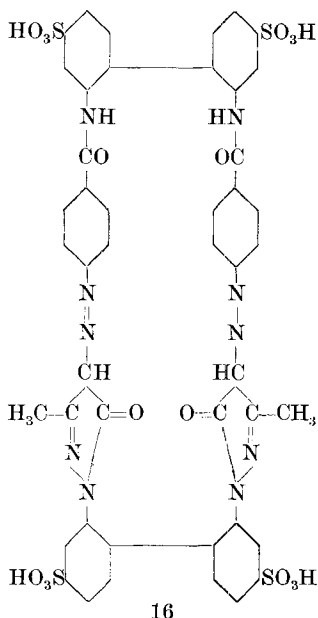
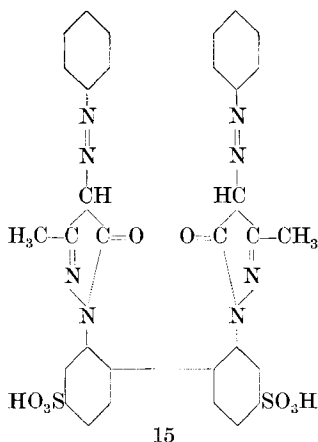
Azofarbstoffe mit dem „Di-pyrazolon“ der 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure als Kupplungskomponente.

15) 2 Mol Anilin \longrightarrow „Di-pyrazolon“.

16) p-Aminobenzoylderivat der 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure \longrightarrow „Dipyrazolon“.

Es soll auch hier noch kurz erwähnt werden, dass auch die übrigen Farbstoffe ausser den schon besprochenen der 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure keine oder nur geringe Affinität zu Baumwolle besitzen. Es sind alles saure Wollfarbstoffe.

¹⁾ D.R.P. 26 429, Frdl. I, 208 u. A. 238, 202 (1887).



Die Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel hatte die Freundlichkeit, alle vorliegenden Farbstoffe auf ihre Eigenschaften und Echtheiten zu untersuchen, wofür wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen möchten.

Die Ergebnisse sind im experimentellen Teil beschrieben.

Experimenteller Teil.

Diphenyl-4,4'-disulfosaures Kalium.

15,4 g (0,1 Mol) Diphenyl werden in einen mit 150 g Monohydrat beschickten Rundkolben gegeben, auf 140° erwärmt und während einer Stunde unter Turbinieren bei dieser Temperatur belassen. Nach dieser Zeit ist die Sulfuration beendet. Nun kühlt man ab, giesst auf Eis und salzt die Diphenyl-4,4'-disulfosäure mit 20% Kaliumchlorid aus (berechnet auf das Flüssigkeitsvolumen).

Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Wasser erhält man das Kaliumsalz in den von Fittig (l. c.) beschriebenen farblosen Säulen.

Diphenyl-4,4'-disulfochlorid.

7,8 g Diphenyl-4,4'-disulfosaures Kalium (0,02 Mol), das 10 Stunden bei 150° getrocknet wurde, werden mit 8,4 g Phosphorpentachlorid (theor. 8,3 g) verrieben und das Gemisch in einem Rundkolben unter Zusatz von Phosphoroxychlorid als Verdünnungsmittel während 8 Stunden auf 70° erwärmt. Nach dem Erkalten wird in Eiswasser gegossen, filtriert und sodann mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion ausgewaschen. Man trocknet über Calcium-

chlorid und Phosphorpentoxyd. Das Dichlorid wird in Eisessig gelöst und durch Auskochen mit Blutkohle gereinigt. Smp. 203°.

2,2'-Dinitro-diphenyl-4,4'-disulfosäure.

Die Sulfuration zur 4,4'-Disulfosäure wird für 154 g (1 Mol) Diphenyl mit 1500 g Monohydrat, wie oben erwähnt, ausgeführt. Die so erhaltene Disulfosäure wird direkt, ohne sie zu isolieren, in die Dinitro-diphenyl-disulfosäure übergeführt¹⁾. Durch einen Tropftrichter lässt man 206 g Salpetersäure von 60% (2 Mol) unter Kühlung innert 4—5 Stunden einfließen. Die Temperatur steigt nicht über 25°. Nach dem Eintragen wird 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, hierauf giesst man auf ca. 1½ kg Eis. Die Temperatur der Lösung steigt dabei auf ca. 30°. Nach allmählichem Hinzufügen von 400 g Kochsalz und gleichzeitigem Turbinieren während ca. einer Stunde ist die Säure völlig ausgesalzen. Man filtriert möglichst gut und wäscht mit gesättigter Kochsalzlösung aus, presst noch unter der Spindel ab und trocknet bei einer Temperatursteigerung bis zu 150°.

2,2'-Dinitro-diphenyl-4,4'-disulfosaures Natrium.

Zur Darstellung des reinen Salzes genügt einmaliges Umkrystallisieren aus Wasser. Das Salz krystallisiert mit 2 Mol Krystallwasser. Unter dem Mikroskop bei 320facher Vergrößerung sind Krystalle sichtbar; die Form kann jedoch nicht erkannt werden.

Das Salz wird während 6 Stunden bei 190° und 12 mm getrocknet.

0,7673 g Subst. gaben 0,0532 g Gewichtsverlust

0,3488 g Subst. gaben 0,0240 g Gewichtsverlust

$C_{12}H_{16}O_{10}N_2S_2Na_2 \cdot 2 H_2O$ Ber. H_2O 7,44% Gef. 6,95; 6,88%

Die Schwefelbestimmungen wurden alle nach der eleganten und einfachen Methode von Th. St. Warunis²⁾ mit Natriumperoxyd und Kaliumhydroxyd ausgeführt. Der Gang der Analyse wurde mit der kleinen Änderung vorgenommen, dass nach dem Zusetzen von bromhaltiger Salzsäure solange aufgeköcht wurde, bis der Geruch verschwunden war; erst nachträglich wurde filtriert.

0,1289 g Subst. gaben 0,1250 g $BaSO_4$

0,2480 g Subst. gaben 0,2407 g $BaSO_4$

$C_{12}H_6O_{10}N_2S_2Na_2 \cdot 2 H_2O$ Ber. S 13,24% Gef. 13,32; 13,29%

Das Salz ist in kaltem Wasser ziemlich leicht, in heissem gut löslich.

2,2'-Dinitro-diphenyl-4,4'-disulfosaures Kalium.

Das Salz krystallisiert ohne Wasser. Die Krystallform kann auch hier nicht erkannt werden.

0,3040 g Subst. gaben 0,2932 g $BaSO_4$

0,3897 g Subst. gaben 0,3789 g $BaSO_4$

$C_{12}H_6O_{10}N_2S_2K_2$ Ber. S 13,35% Gef. 13,25; 13,35%

Das Salz ist in kaltem Wasser etwas schwerer löslich als das Natriumsalz.

¹⁾ H. E. Fierz-David, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 3. Aufl., S. 19.

²⁾ Ch. Ztg. **34**, 1285 (1910).

2,2'-Dinitro-diphenyl-4,4'-disulfochlorid.

112 g (0,25 Mol) 2,2'-Dinitro-diphenyl-disulfosaures Natrium, das bei 150° während mehreren Stunden getrocknet wurde, vermischt man in einem Rundkolben mit 115 g Phosphorpentachlorid (10% Überschuss), erwärmt in einem Ölbad auf 130° und rührt von Zeit zu Zeit mit einem Glasstab. Nach 8 Stunden ist die Umsetzung beendet; man gibt das erkaltete Produkt in Eiswasser, rührt eine Stunde, filtriert und wäscht das „Dichlorid“ mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion aus. Schliesslich wird über Calciumchlorid und Phosphorpentoxyd getrocknet. Das Rohprodukt ist schwach gelbbraun gefärbt.

Ausbeute an 2,2'-Dinitro-diphenyl-4,4'-disulfochlorid: 100 g = 91% der Theorie.

Aus Äther wird das „Dichlorid“ in derben Krystallen erhalten. Ein scharfer Schmelzpunkt konnte nicht beobachtet werden. Die Zersetzung beginnt bei 151°.

0,2498 g Subst. gaben 0,2588 g BaSO₄
C₁₂H₆O₈N₂S₂Cl₂ Ber. S 14,54% Gef. 14,23%

Das „Dichlorid“ löst sich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

2,2'-Dinitro-diphenyl-4,4'-disulfo-anilid.

11 g (0,025 Mol) 2,2'-Dinitro-diphenyl-4,4'-disulfochlorid werden in 42 g Anilin (theor. 9,3 g) eingetragen. Die Kondensation findet unter starker Erwärmung statt. Die Temperatur wird unter Rühren noch während einer Stunde bei 70° gehalten; dann lässt man erkalten. Das Disulfo-anilid wird nun in verdünnter Natronlauge aufgelöst, wobei sich das überschüssige Anilin ausscheidet. Diese Mischung wird durch einen Tropftrichter langsam in 80 cm³ Salzsäure von 36%, die vorher mit 400 cm³ Wasser verdünnt wurde, unter Turbinieren einfließen gelassen. Das Disulfo-anilid scheidet sich in Flocken grau gefärbt aus, während das Anilin in Lösung geht. Nach dem Filtrieren wird noch zweimal nacheinander in Natronlauge gelöst und mit Salzsäure wieder gefällt. Nach dem Auswaschen mit Wasser wird über Calciumchlorid und Phosphorpentoxyd getrocknet.

Die gereinigte Substanz ist ein rosa gefärbtes Pulver, das bei 72—72,5° zusammensintert und bei 104—104,5° schmilzt. In kochendem Wasser verharzt das Produkt. Die Ausbeute beträgt 11,8 g = 85% der Theorie.

3,877 mg Subst. gaben 0,355 cm³ N₂ (20,5°, 728 mm)
0,2312 g Subst. gaben 0,1899 g BaSO₄
0,2016 g Subst. gaben 0,1722 g BaSO₄
C₂₄H₁₈O₈N₄S₂ Ber. N 10,11 S 11,59%
Gef. „ 10,20 „ 11,28; 11,73%

Dihydrochlorid des 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfo-anilides.

27,7 g (0,05 Mol) 2,2'-Dinitro-diphenyl-4,4'-disulfo-anilid werden in 15 cm³ Natronlauge von 35 % (theor. 12 cm³) und 400 cm³ Wasser gelöst und zum Sieden erhitzt. Gleichzeitig löst man 170 g krystallisiertes Ferrosulfat in 900 cm³ heissem Wasser unter Zugabe von 170 cm³ Natronlauge von 35 % (theor. 140 cm³), erhitzt zum Sieden, turbiert und lässt dann die heisse Lösung des Natriumsalzes des 2,2'-Dinitro-diphenyl-4,4'-disulfo-anilides einfließen. Das Ferrohydroxyd geht sofort in Ferrihydroxyd über. Man erwärmt noch 10 Minuten über einer kleinen Flamme. Dann wird heiss filtriert. Das Natriumsalz des 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfo-anilides fällt schon bei ca. 70° aus, daher muss das Ferrihydroxyd mindestens zweimal mit Wasser unter Zusatz von wenig Natronlauge aufgeköcht und filtriert werden. Beim Ansäuern des Filtrates mit verdünnter Salzsäure fällt das Hydrochlorid der Base in gelbbraunen Flocken aus. Nach zweimaligem Umfällen mit Natronlauge und Salzsäure ist das Produkt chemisch rein.

Ausbeute an Dihydrochlorid: 24 g = 85 % der Theorie.

5,170 mg Subst. gaben 0,475 cm³ N₂ (20°, 718 mm)

0,1979 g Subst. gaben 0,1671 g BaSO₄

0,2375 g Subst. gaben 0,1995 g BaSO₄

C₂₄H₂₄O₄N₂S₂Cl₂ Ber. N 9,88 S 11,30%

Gef. „10,10 „ 11,59; 11,54%

Die Analysenwerte stimmen auf das Dihydrochlorid. Die Chlorbestimmung wurde nicht ausgeführt. Die Beilsteinprobe versagt; doch gelingt der Nachweis des Chlors leicht durch Auflösen der Substanz in chlorfreier Natronlauge; die sehr verdünnte Lösung wird mit reiner Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitratlösung versetzt. Es entsteht sofort die opaleszierende Trübung von AgCl.

2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure.

Die Reduktion der 2,2'-Dinitro-diphenyl-4,4'-disulfosäure wird mit Eisen und Essigsäure nach *Béchamp* (l. c.) durchgeführt. Um eine gute Ausbeute zu erzielen, ist es notwendig, möglichst gutes Eisen zu verwenden.

Ein Kupferbecher wird mit 180 g Eisenpulver, 500 cm³ Wasser und 10 cm³ Essigsäure von 40 % beschickt. Unter Rühren wird die Mischung während 5 Minuten kräftig aufgeköcht, um das Eisen in die aktive Form überzuführen. Unterdessen löst man 224 g (0,5 Mol) dinitro-diphenyl-disulfosaures Natrium in 1 Liter heissem Wasser auf. Diese Lösung wird mit Soda abgestumpft, bis sie eben noch kongosauer reagiert. Unter starkem Rühren lässt man die heisse Lösung durch einen Tropftrichter innert 1—1½ Stunden einfließen, wobei die Temperatur der Reduktionsmischung immer auf dem Siedepunkt gehalten wird. Eine Probe, auf Filterpapier gebracht, ist schwach gelb gefärbt. Das Flüssigkeitsvolumen beträgt

am Schlusse ca. 1 Liter. Um die Reduktion zu vervollständigen, wird nach dem Einfließenlassen noch $\frac{1}{4}$ Stunde gekocht, erkalten gelassen und dann solange mit kalzinierter Soda (ca. 12 g) versetzt, bis rotes Lackmuspapier stark gebläut wird. Zur Prüfung auf Eisen wird auf einem Filterpapier mit Natriumsulfidlösung kontrolliert. Man filtriert auf einer Nutsche. Das Filtrat ist orange gefärbt. Das Ferrihydroxyd wird noch dreimal mit heissem Wasser ausgekocht, filtriert und gut ausgepresst. Die Filtrate werden auf ca. 1 Liter eingedampft, erkalten gelassen und dann mit einem Drittel des Volumens an konz. Salzsäure versetzt. Dabei fällt die 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure schwach gelb gefärbt aus; man filtriert, presst die Salzsäure gut aus und trocknet hierauf bei 150°.

Die Ausbeute an 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure beträgt 160—162 g = 93—94,5% (berechnet auf Diphenyl).

Eine Probe, mit Nitritlösung bestimmt, ergab einen Gehalt an 98% reiner Säure.

Für die Analyse wird das Produkt mit der berechneten Menge Natriumcarbonat in Wasser aufgelöst, mit Blutkohle gereinigt, filtriert und nach dem Erkalten mit reiner konz. Salzsäure gefällt. Die frisch gefällte Säure krystallisiert, unter dem Mikroskop bei 320facher Vergrößerung betrachtet, in kleinen Würfeln aus.

Die Säure wird während ca. 10 Stunden bei 190° und 13 mm getrocknet.

0,6449 g Subst. gaben 0,0359 g Gewichtsverlust

0,5808 g Subst. gaben 0,0308 g Gewichtsverlust

0,2146 g Subst. gaben 0,2758 g BaSO₄

0,1571 g Subst. gaben 0,1985 g BaSO₄

C₁₂H₁₂O₆N₂S₂ · H₂O Ber. H₂O 4,97 S 17,70%

Gef. „ 5,57; 5,30 „ 17,65; 17,38%

Krystallwasser wird bei ca. 150° während 6—8 Stunden völlig ausgetrieben.

1,902 mg Subst. gaben 0,143 cm³ N₂ (21°, 730 mm)

0,2043 g Subst. gaben 0,2801 g BaSO₄

C₁₂H₁₂O₆N₂S₂ Ber. N 8,14 S 18,62%

Gef. „ 8,38 „ 18,83%

Überführung der 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure in Carbazol.

1 g Diamino-diphenyl-disulfosäure wird mit 10 cm³ Salzsäure von 20% im Bombenrohr während 20 Stunden auf 230° erhitzt. Nach dem Abfiltrieren wird das stark nach Carbazol riechende Produkt in Alkoholl gelöst und mit Blutkohle gereinigt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren bilden sich beim Erkalten glänzende Blättchen, die bei 238° schmelzen. Die Reaktion auf Carbazol¹⁾ mit Vitriolöl und einer Spur Salpetersäure ergibt die tiefgrüne Farbe; mit konz. Schwefelsäure und Isatin bildet sich eine intensiv blaue Färbung.

p-Nitrobenzoylderivat der 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure.

In 250 cm³ Wasser werden 34,4 g (0,1 Mol) 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure und 10,6 g (0,1 Mol) Natriumcarbonat

¹⁾ Ullmann, Enz. d. techn. Chem., 2. Aufl. Bd. 3, S. 88 (1929).

aufgelöst. Als Kondensationsmittel verwendet man 27 g kryst. Natriumacetat (D.R.P. 170 045, l. c.), versetzt dann auf einmal mit 50 g p-Nitrobenzoylchlorid (theor. 37,1 g) (35% Überschuss) und turbiniert ununterbrochen bei gewöhnlicher Temperatur während 10 Stunden. Nach dieser Zeit ist die Kondensation beendet. Zur Kontrolle säuert man eine Probe schwach an, versetzt mit einer Spur Nitrit und macht alkalisch. Wenn keine Farbe entsteht, so ist auch keine freie Aminogruppe mehr vorhanden. Nun macht man mit Natronlauge stark alkalisch, bis das Kondensationsprodukt klar gelöst ist, filtriert möglichst rasch vom überschüssigen p-Nitrobenzoylchlorid und dem durch Verseifung entstandenen schwer löslichen Natriumsalz der p-Nitrobenzoesäure ab, ansonst das Na-Salz des Hauptproduktes ausfällt. Das Filtrat säuert man mit konz. Salzsäure an, wodurch die „Nitrosäure“ nahezu quantitativ ausgefällt wird. Das Rohprodukt ist schwach gelb gefärbt. Dann wird filtriert und getrocknet. Die Ausbeute beträgt 61 g = 95% der Theorie.

Zur Analyse muss die Substanz mehrmals mit Natronlauge und Salzsäure umgefällt werden. Die p-Nitrobenzoesäure und das p-Nitrobenzoylchlorid werden im *Soxhlet*-Apparat mit Äther während 10 Stunden extrahiert. Die „Nitrosäure“ ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem gut löslich.

0,2279 g Subst. gaben 0,1704 g BaSO₄
 0,2412 g Subst. gaben 0,1737 g BaSO₄
 C₂₆H₁₈O₁₂N₄S₂ Ber. S 9,98% Gef. 10,27; 9,89%

p-Aminobenzoylderivat der 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure.

21,4 g ($\frac{1}{30}$ Mol) p-Nitrobenzoylderivat werden in 120 cm³ Salzsäure von 21° Bé, die vorerst auf 200 cm³ verdünnt wurde, suspendiert. Unter Turbinieren wird auf 70° erwärmt. Mit 17 g Eisenpulver (theor. 11,2 g) wird die Reduktion durchgeführt. Bei den ersten Zugaben von Eisen färbt sich die Mischung gelborange. Während der Reduktion ist ein Erwärmen nicht mehr notwendig, die Temperatur steigt von selbst auf 90°. Gegen das Ende scheidet sich das Produkt grauweiss aus. Die Reduktion dauert ungefähr 10 Minuten. Die Mischung wird noch 5 Minuten unter Rühren gekocht, dann lässt man erkalten und filtriert von der Flüssigkeit gut ab. Die Substanz wird nun in 120 cm³ 2-n. Natronlauge in der Wärme aufgelöst und zum Sieden erhitzt. Das Eisen wird als Oxyd gefällt, man filtriert heiss und kocht den Eisenoxydschlamm noch dreimal aus, unter Zusatz von kleinen Mengen Natronlauge. Die vereinigten Filtrate werden solange eingedampft, bis das Natriumsalz des Reduktionsproduktes sich in der Hitze auszuschcheiden beginnt. Man versetzt mit konz. Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion und belässt noch 5 Minuten beim Siedepunkt. Das Hydrochlorid der „Aminosäure“ fällt dabei schwach rosa gefärbt aus.

Die Ausbeute an getrocknetem Rohprodukt beträgt 18,5—19 g = 85—87 % der Theorie.

Zur Reindarstellung der Substanz wird das Natriumsalz mit verdünnter Salzsäure bis zur lackmussauren Reaktion versetzt und hierauf im Scheidetrichter die p-Aminobenzoesäure mehrmals mit Äther extrahiert. Dann wird das „Hydrochlorid“ mit konz. reiner Salzsäure wieder ausgefällt.

Unter dem Mikroskop bei 320facher Vergrößerung sind kleine Krystalldrusen erkennbar.

Das Produkt ist in kaltem wie in heissem Wasser sehr schwer löslich.

6,010 mg Subst. gaben 0,470 cm³ N₂ (20,5°, 728 mm)

0,2328 g Subst. gaben 0,1613 g BaSO₄

0,2170 g Subst. gaben 0,1560 g BaSO₄

C₂₆H₂₄O₈N₄S₂Cl₂ Ber. N 8,55 S 9,79%

Gef. „ 8,71 „ 9,52; 9,87%

Der Chlornachweis gelingt leicht mit Silbernitrat, wie früher angegeben.

Dihydrazin-chlorhydrat der 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure.

Die Reduktion wird mit krystallisiertem Stannochlorid nach V. Meyer und M. T. Lecco (l. c.) ausgeführt.

34,4 g (0,1 Mol) 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure werden in 100 cm³ Wasser, dem vorerst 10,6 g kalzinierte Soda zugesetzt wurden¹⁾, in der Wärme aufgelöst, abgekühlt und bei 20° mit 14 g Nitrit von 100 % versetzt.

Gleichzeitig bereitet man sich die zur Tetrazotierung notwendige Salzsäure. 80 cm³ konz. Salzsäure von 36 % werden mit 50 cm³ Wasser verdünnt.

Nebenbei werden 90,5 g krystallisiertes Stannochlorid in 115 cm³ Salzsäure von 36 % in der Wärme aufgelöst.

Die drei Lösungen werden in Eiswasser gestellt, bis die Temperatur 0° beträgt.

Das Natriumsalz der Diamino-diphenyl-disulfosäure wird nun langsam in die Salzsäurelösung eingetragen. Die Tetrazotierung gelingt äusserst leicht. Der Tetrazokörper scheidet sich aus. Bei vorsichtigem Arbeiten steigt die Temperatur nicht über 5°. Man prüft noch mit Nitrit- und Kaliumjodidstärkepapier, kühlt wiederum auf 0° ab und giesst dann diese Mischung in die eiskalte Stannochlorid-Salzsäure-Lösung. Die Reduktion geht momentan unter schwacher Stickstoffentwicklung vor sich. Es entsteht eine klare, rotbraun gefärbte Lösung. Die Temperatur darf nicht über 20° steigen, ansonst die Ausbeute erheblich sinkt. Man filtriert von Ungelöstem ab, dann lässt man stehen. Nach einer halben Stunde scheidet sich

¹⁾ H. E. Fierz-David, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, S. 123.

das Produkt in schwach gelb gefärbten Drusen aus. Nach zehnstündigem Stehen wird filtriert und hierauf getrocknet.

Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 33,5 g = 75 % der Theorie.

Der Nachweis auf Hydrazine¹⁾ wird folgendermassen ausgeführt: eine kleine Substanzmenge wird in Wasser suspendiert und zu einer alkalischen Kupfersulfatlösung gegeben. Die Reduktion zu Cuprooxyd geht sofort unter stürmischer Stickstoffentwicklung von statten.

Zur Reinigung wird das Rohhydrazin in stark verdünnter Salzsäure aufgelöst, mit Blutkohle ausgekocht, filtriert und erkalten gelassen, wobei es in farblosen kleinen Säulen auskristallisiert.

Die Analysenwerte stimmen auf das salzsaure Salz.

3,290 mg Subst.	gaben 0,375 cm ³ N ₂	(21°, 728 mm)
0,2137 g Subst.	gaben 0,2280 g BaSO ₄	
0,2164 g Subst.	gaben 0,2232 g BaSO ₄	
C ₁₂ H ₁₆ O ₆ N ₄ S ₂ Cl ₂	Ber. N 12,53	S 14,34%
	Gef. „ 12,68	„ 14,65; 14,17%

Das „Dihydrazinchlorhydrat“ ist in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht löslich.

Di-(3-methyl-5-pyrazolon) der 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure.

22,3 g (0,05 Mol) „Dihydrazin-chlorhydrat“ werden in 80 cm³ Essigsäure von 40 % und 13 g (0,1 Mol) frisch destilliertem Acetessigester unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach 10 Minuten Kochen entsteht eine klare Lösung, und nach einer Stunde scheidet sich das gebildete „Dipyrazolon“ aus. Man kondensiert während 3 Stunden, lässt erkalten und filtriert. Das Rohprodukt ist schwach gelb gefärbt. Aus dem Filtrat kann durch Eindampfen der Rest des „Dipyrazolons“ gewonnen werden, das allerdings wesentlich unreiner ist; die Farbe ist gelbbraun. Nach zwei- bis dreimaligem Umkristallisieren aus stark verdünnter Essigsäure wird die Substanz in sehr feinen farblosen Nadeln erhalten.

Die erhaltenen Analysenwerte von N und S stimmen auf 2 Mol Krystallessigsäure. Doch, wie schon erwähnt, ergab sich bei der Essigsäure-Bestimmung ein Fehler von 6,96%. Bei verschiedenen Versuchen ergaben sich immer dieselben Verhältnisse.

2,960 mg Subst.	gaben 0,240 cm ³ N ₂	(21°, 725 mm)
0,1947 g Subst.	gaben 0,1396 g BaSO ₄	
C ₂₀ H ₁₈ O ₈ N ₄ S ₂ · 2 CH ₃ COOH	Ber. N 8,95	S 10,24%
	Gef. „ 8,98	„ 9,86%

Zur Bestimmung der Essigsäure wurden 238,09 mg im Vakuum erhitzt. Nach 46 Stunden (die letzten 10 Stunden auf 190° bei 0,3 mm) wog die Substanz 206,85 mg (ber. 192,45 mg), sodass der gefundene Wert noch um 6,96% zu hoch ist.

Das Di(3-methyl-5-pyrazolon) der 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem ziemlich schwer löslich.

Die Mikroanalysen wurden von den Herren Dr. M. Furter und A. Brack ausgeführt.

¹⁾ Rosenthaler, Der Nachweis d. org. Verbindungen, 2. Aufl. S. 558.

Farbstoffe.

- 1) 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfoanilid \longrightarrow 2 Mol
Nevile-Winther-Säure.

5,67 g (0,01 Mol) Hydrochlorid des „Disulfoanilides“ werden in 2,2 g Soda (100%), 3 cm³ Natronlauge von 30% und 150 cm³ Wasser heiss gelöst. Dann vermischt man mit 1,4 g Natriumnitrit (100%), kühlt auf 0° ab, wobei sich das Natriumsalz des Disulfoanilides fein verteilt ausscheidet. Nun wird die Mischung in ebenfalls gekühlte Salzsäure (16 cm³ von 36% und 40 cm³ Wasser) langsam einfließen gelassen. Die Tetrazotierung ist in kürzester Zeit beendet, was noch mit Nitrit- und Kaliumjodidstärkepapier kontrolliert wird. Der Tetrazokörper scheidet sich gelbbraun aus. Er ist in Wasser schwer löslich.

Nebenbei bereitet man sich eine Lösung von 4,46 g (0,02 Mol) Nevile-Winther-Säure in 12 g Soda, 4 cm³ Natronlauge von 30% und 100 cm³ Wasser, kühlt auf 0° ab und giesst die Suspension der Tetrazoverbindung langsam zu. Die Kupplung geht sehr gut von statten. Der Farbstoff scheidet sich sofort aus, er ist sehr schwer löslich. Nach einer Stunde salzt man mit 20% Kochsalz (berechnet auf das Flüssigkeitsvolumen) in der Kälte aus, filtriert, presst aus und trocknet. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Farbstoff gelöst in Wasser	: rotbraun
konz. Schwefelsäure:	schmutzig rotbraun
λ in Wasser	: 494,3

Eigenschaften: Die Probe benötigt Soda zur Lösung des Farbstoffes.

Färbung auf Wolle: Essigsauer: Beim Ansäuern wird das Färbebad stark trübe, zieht sehr schlecht, farbschwaches Ziegelrot. Schwefelsauer: Zieht ebenfalls schlecht, ziegelrot, egalisiert ziemlich gut.

Färbung auf Baumwolle: Zieht ungenügend (gefärbt unter Zusatz von 50% Glaubersalz).

- 2) 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfoanilid \longrightarrow 2 Mol
 ϵ -Säure.

5,67 g (0,01 Mol) „Disulfoanilid“ werden wie oben tetrazotiert und mit einer Lösung von 6,52 g ϵ -Säure, welche in 18 g Natriumcarbonat, 2 cm³ Natronlauge von 30% und 100 cm³ Wasser gelöst ist, in der Kälte gekuppelt. Man salzt wiederum bei gewöhnlicher Temperatur aus, filtriert, presst aus und trocknet. Die Ausbeute ist quantitativ.

Farbstoff gelöst in Wasser	: rotviolett
konz. Schwefelsäure:	violett
λ in Wasser	: 494,6 und 523,9

Eigenschaften: Der Farbstoff löst sich nur unter Zusatz von Soda.

Färbung auf Wolle: Essigsauer: Auch hier wird das Färbebad beim Ansäuern stark trübe, zieht sehr schlecht, liefert ein schwaches Braunrot. Schwefelsauer: Stumpfes Braun, sehr farbschwach, zieht schlecht, egalisiert schlecht.

Färbung auf Baumwolle: Zieht ungenügend.

3) 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfoanilid \rightarrow 2 Mol Acetyl-H-Säure.

5,67 g (0,01 Mol) „Disulfoanilid“ werden tetrazotiert.

0,02 Mol Acetyl-H-Säure¹⁾, entsprechend 45 cm³, werden mit 10 g Natriumcarbonat versetzt, bei 0° die Tetrazoverbindung langsam einfließen gelassen und dann noch tropfenweise 6 cm³ Ammoniak von 25% hinzugefügt. Nach ca. 12 Stunden salzt man in der Kälte mit 15% Kochsalz aus, filtriert, presst aus und trocknet.

Farbstoff gelöst in Wasser	:	braunstichiges Rotviolett
	konz. Schwefelsäure:	schmutzig braunrot
λ in Wasser	:	500,2 und 542,9

Eigenschaften: Zur Lösung wird Soda benötigt.

Färbung auf Wolle: Essigsauer: Starke Trübung beim Ansäuern, zieht sehr schlecht und liefert ein farbschwaches Beige. Schwefelsauer: Liefert ein trübes Bordeaux, sehr farbschwach, egalisiert schlecht.

Färbung auf Baumwolle: Zieht ungenügend.

4) 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfoanilid \rightarrow 2 Mol γ -Säure (sauer gekuppelt).

5,67 g (0,01 Mol) „Disulfoanilid“ werden tetrazotiert. Um bei der sauren Kupplung mit der γ -Säure eventuell überschüssige salpetrige Säure zu vermeiden, wird der Tetrazokörper, der in Wasser schwer löslich ist, abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen.

4,8 g γ -Säure (0,02 Mol) werden in 1,1 g Natriumcarbonat und 50 cm³ Wasser gelöst, hierauf solange mit Essigsäure von 10% versetzt, bis eine ganz schwache Trübung entsteht. Man kühlt auf 0° ab und gibt dann den Tetrazokörper hinzu, den man vorher mit ca. 70 cm³ Wasser aufgeschlemmt hat. Die Kupplung ist nach 20 Stunden beendet, während welcher Zeit ununterbrochen turbiniert werden muss. Man salzt mit 15% Kochsalz aus.

Farbstoff gelöst in Wasser	:	braunrot
	konz. Schwefelsäure:	violettstichiges Rotbraun
λ in Wasser	:	503,9

Eigenschaften: Nur unter Zusatz von Soda und Lauge löslich.

Färbung auf Wolle: Essigsauer: Farbschwaches, trübes Braun. Schwefelsauer: Zieht gut, liefert ein farbschwaches, trübes Rot.

Besitzt keine Affinität zu Baumwolle.

5) 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure \rightarrow 2 Mol β -Naphthol.

6,88 g (0,02 Mol) Diamino-diphenyl-disulfosäure werden in 60 cm³ Wasser und 2,2 g Soda gelöst²⁾ und mit 2,2 g Natriumnitrit von 100% vermischt. Die auf 0° gekühlte Lösung lässt man in 12 cm³ Salzsäure von 30% und 40 cm³ Wasser, die vorher ebenfalls gekühlt wurden, einfließen. Der Tetrazokörper scheidet sich gelbbraun aus. Man prüft noch mit Nitrit- und Kaliumjodidstärkepapier. Die Temperatur steigt nicht über 5°.

¹⁾ H. E. Fierz-David, l. c. S. 122.

²⁾ H. E. Fierz-David, l. c. S. 123.

Gleichzeitig bereitet man sich eine Lösung von 5,76 g (0,04 Mol) β -Naphtol in 6 g Natronlauge von 30 %, 10 g Soda und 80 cm³ Wasser¹⁾. Man kühlt auf 0° ab und lässt dann in dünnem Strahle die Tetrazodiphenyl-disulfosäure zufließen. Man rührt noch während einer Stunde, erwärmt dann zum Sieden und salzt mit 40 g Kochsalz aus. Nach dem Erkalten wird filtriert, ausgepresst und getrocknet.

Farbstoff gelöst in Wasser	:	rotstichiges Orange
	konz. Schwefelsäure :	rotviolett
λ in Wasser	:	496,0 und 525,6

Färbung auf Wolle: Essigsauer: Zieht ziemlich gut, in Nuance wesentlich röter, brauner als Orange II.

Waschlichkeit; 5 g Seife pro Liter: Gegen Nuancenänderung gut, wird röter, blutet nicht auf Wolle und Baumwolle. Waschlichkeit; 5 g Seife und 2 g Soda, $\frac{1}{2}$ Stunde bei 50°: Gegen Nuancenänderung ungenügend, wird bedeutend röter, brauner, blutet nicht.

Schwefelsauer: Etwas reiner als essigsauer gefärbt.

Waschlichkeit; 5 g Seife: Gegen Nuancenänderung gut, blutet nicht. Waschlichkeit; 5 g Seife und 2 g Soda: Gegen Nuancenänderung gut, wesentlich besser als Orange II und Kitonechtorange G.

Egalisieren: Essigsauer und schwefelsauer gefärbt ziemlich gut.

Lichtechtheit: Essigsauer und schwefelsauer gefärbt gering.

Färbung auf Baumwolle: Zieht ungenügend.

6) 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure \rightarrow 2 Mol 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon.

Die Tetrazotierung von 6,88 g Diamino-diphenyl-disulfosäure wird wie oben erwähnt ausgeführt.

Man löst 6,48 g Phenyl-methyl-pyrazolon (0,04 Mol) in 2,4 g Soda und 50 cm³ Wasser und gibt 12 g krystallisiertes Natriumacetat hinzu²⁾. Die Kupplung ist nach 2 Stunden beendet; man kocht auf und salzt mit 20% Kochsalz aus.

Farbstoff gelöst in Wasser	:	grünlich gelb
	konz. Schwefelsäure :	grünlich gelb
λ in Wasser	:	467,9

Färbung auf Wolle: Essigsauer: Zieht schlecht, in Nuance ganz bedeutend röter als Tartrazin.

Waschlichkeit; 5 g Seife pro Liter: Gegen Nuancenänderung gut, wird röter, blutet nicht auf Wolle und Baumwolle. Waschlichkeit; 5 g Seife und 2 g Soda, $\frac{1}{2}$ Stunde bei 50°: Gegen Nuancenänderung ungenügend, wird bedeutend röter, blutet nicht auf Wolle und Baumwolle.

Schwefelsauer: Nuance röter als essigsauer, ganz bedeutend röter als Tuchehtgelb G.

Waschlichkeit; 5 g Seife: Gegen Nuancenänderung gut, ebenso gegen Bluten auf Wolle und Baumwolle. Waschlichkeit; 5 g Seife und 2 g Soda: Nuance wird ganz bedeutend röter, blutet nicht.

Egalisieren: Essigsauer und schwefelsauer gefärbt gut.

Lichtechtheit: Essigsauer und schwefelsauer gefärbt wird in Nuance ganz bedeutend oliver, grüner.

Färbung auf Baumwolle: Zieht schlecht.

¹⁾ H. E. Fierz-David, l. c. S. 121.

²⁾ H. E. Fierz-David, l. c. S. 144.

7) 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure \rightarrow 2 Mol
Acetyl-H-Säure.

Der Tetrazokörper aus 6,88 g Substanz wird mit 90 cm³ Acetyl-H-Säure, entsprechend 0,04 Mol, analog wie unter 3) gekuppelt.

Farbstoff gelöst in Wasser	:	rotviolett
	konz. Schwefelsäure	: schmutzig rot
λ in Wasser	:	544.8

Färbung auf Wolle: Essigsauer: Zieht sehr schlecht, farbschwaches Heliotrop.
Schwefelsauer: Etwas farbstärker als essigsauer, egalisiert sehr schlecht.
Keine Affinität zu Baumwolle.

8) 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure \rightarrow 2 Mol Salicylsäure.

Die Tetrazomischung aus 6,88 g „Säure“ wird mit 6,4 g Salicylsäure, welche in 16 g Soda und 40 cm³ Wasser gelöst ist, gekuppelt. Nach 12 Stunden wird mit 20% Kochsalz kalt ausgesalzen, filtriert, ausgepresst und getrocknet¹⁾.

Farbstoff gelöst in Wasser	:	grünstichiges Braunorange
konz. Schwefelsäure	:	orange
λ in Wasser	:	479,1

Färbung auf Wolle: Essigsauer: Zieht schlecht, liefert sehr farbschwache, trübe Nuancen.

Schwefelsauer: Zieht unter Zusatz von 4% Schwefelsäure gut aus. In Nuance röter, trüber als Tuchehtgelb R und Kitonehtgelb RN.

Waschechtheit; 5 g Seife und 5 g Soda, $\frac{1}{2}$ Stunde bei 50°: Gegen Nuancenänderung bedeutend geringer als Tuchehtgelb R, wird erheblich röter, farbschwächer. Walk-echtheit; leichte Walke: Nuance zerstört, Alkaliechtheit ungenügend, Nuance bedeutend röter. Nachchromierte Färbung: Gefärbt wurde unter Zusatz von 10% Glaubersalz, 4% Essigsäure und zum Ausziehen 1% Schwefelsäure. Die Nachchromierung liefert eine gelbe Nuance, ähnlich Chromechtgelb G. In Walkechtheit gegen Nuancenänderung ungenügend, wird röter, blutet nicht auf Wolle und Baumwolle. Pottingechtheit ziemlich gut, ähnlich Chromechtgelb O.

Keine Affinität zu Baumwolle.

9) p-Aminobenzoylderivat der 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure \rightarrow 2 Mol β -Naphthol.

6,55 g (0,01 Mol) Substanz werden in 2,2 g Soda und 60 cm³ Wasser gelöst und hierauf 1,4 g Natriumnitrit (100proz.) hinzugegeben. Die gekühlte Lösung giesst man in eiskalte Salzsäure (12 cm³ Säure von 30% mit 40 cm³ Wasser verdünnt). Der Tetrazokörper ist gelborange gefärbt und schwer löslich in Wasser. Man kuppelt nun mit 2,88 g β -Naphtol (0,02 Mol), wie unter 5) angegeben. Nach einer Stunde wird zum Sieden erhitzt und mit 20% Kochsalz ausgesalzen, erkalten gelassen, filtriert, ausgepresst und getrocknet.

Farbstoff gelöst in Wasser	:	braunstichiges Orange
	konz. Schwefelsäure	: rotviolett
λ in Wasser	:	489,4 und 522,8

¹⁾ *H. E. Fierz-David*, l. c. S. 123.

Eigenschaften: Der Farbstoff benötigt Soda zur Lösung.

Färbung auf Wolle: Essigsauer: Zieht schlecht, in Nuance röter, trüber als Orange II.

Waschbarkeit; 5 g Seife pro Liter: Ziemlich starke Nuancenänderung, blutet leicht auf Wolle, ziemlich stark auf Baumwolle. Waschbarkeit; 5 g Seife und 2 g Soda, $\frac{1}{2}$ Stunde bei 50°: Starke Nuancenänderung (heller und grauer), blutet auf Wolle und Baumwolle.

Schwefelsauer: Bedeutend farbstärker und reiner als essigsauer.

Waschbarkeit; 5 g Seife: Gegen Nuancenänderung ungenügend, wird erheblich heller, grauer, blutet auf Wolle und Baumwolle, auf letztere ziemlich stark. Waschbarkeit; 5 g Seife und 2 g Soda: Gegen Nuancenänderung eher noch geringer als Orange II, blutet auf Wolle und Baumwolle.

Egalisieren: Essigsauer und schwefelsauer gefärbt ziemlich gut.

Lichtehttheit: Essigsauer und schwefelsauer gefärbt in Lichtehttheit geringer als Orange II und ganz wesentlich geringer als Kitonechtorange G.

Keine Affinität zu Baumwolle.

10) p-Aminobenzoylderivat der 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure \rightarrow 2 Mol 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon.

Der Tetrazokörper aus 6,55 g Substanz wird mit 3,48 g (0,02 Mol) Phenyl-methyl-pyrazolon, wie unter 6) ausgeführt, gekuppelt.

Farbstoff gelöst in Wasser : grünlich gelb

konz. Schwefelsäure : grünlich gelb

λ in Wasser	: 473,8
---------------------	---------

Eigenschaften: Zur Lösung des Farbstoffes ist Soda notwendig.

Färbung auf Wolle: Essigsauer: Zieht schlecht, in Nuance wesentlich röter als Tuchehtgelb G und röter, trüber als Tartrazin.

Waschhechtheit; 5 g Seife pro Liter: Gegen Nuancenänderung gut, blutet nicht auf Wolle, leicht gelb auf Baumwolle. Waschhechtheit; 5 g Seife und 2 g Soda, $\frac{1}{2}$ Stunde bei 50°: Gegen Nuancenänderung ungenügend, wird bedeutend röter, brauner, geringer als Tuchehtgelb G, blutet nicht auf Wolle, leicht auf Baumwolle.

Schwefelsauer: Färbt ganz bedeutend röter als essigsauer, zieht gut aus.

Waschbarkeit; 5 g Seife: Gegen Nuancenänderung ungenügend, wird heller, grüner, blutet nicht auf Wolle, leicht auf Baumwolle. Waschbarkeit; 5 g Seife und 2 g Soda: Gegen Nuancenänderung ziemlich gut, wird etwas heller, grauer, blutet nicht auf Wolle, dagegen auf Baumwolle.

Egalisieren: Essigsauer gefärbt gut, schwefelsauer gefärbt ziemlich gut.

Lichtehttheit: Essigsauer und schwefelsauer gefärbt in der Lichtehttheit keine Differenz. In Lichtehttheit ungefähr wie Tuchehtgelb G, besser als Tuchehtgelb R.

Färbung auf Baumwolle: Zieht etwas auf, liefert jedoch für 1-proz. Färbung sehr farbschwache Nuancen. (Gefärbt wurde unter Zusatz von 50% Glaubersalz.)

11) p-Aminobenzoylderivat der 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure \longrightarrow 2 Mol H-Säure.

6,55 g (0,01 Mol) „Aminobenzoylderivat“ werden tetrazotiert und mit 6,82 g (0,02 Mol) H-Säure, die in 12 g Soda und 100 cm³ Wasser gelöst ist, in der Kälte gekuppelt. Man salzt in der Hitze mit 40 g Kochsalz aus.

Farbstoff gelöst in Wasser : blaustichiges Rotviolett

konz. Schwefelsäure : braunstichiges Rot

 λ in Wasser : 556,0, 537,4 und 502,8

Färbung auf Wolle: Essigsauer: Zieht sehr schlecht, braunes, farbschwaches Violett. Schwefelsauer: Zieht gut, stumpfes, braunes Violett, egalisiert schlecht.
Keine Affinität zu Baumwolle.

12) p-Aminobenzoylderivat der 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure \rightarrow 2 Mol ε -Säure.

6,55 g tetrazotierte Substanz werden mit 0,02 Mol ε -Säure wie unter 2) gekuppelt. Die Aufarbeitung geschieht wie früher angegeben.

Farbstoff gelöst in Wasser	:	orange
	konz. Schwefelsäure:	karminrot
λ in Wasser	:	525,1 und 489,9

Färbung auf Wolle: Essigsauer: Zieht sehr schlecht, farbschwaches, stark rotstichiges Orange.

Schwefelsauer: Bedeutend farbstärkere und reinere Nuance als essigsauer.

Waschechtheit; 5 g Seife: Gegen Nuancenänderung gut, blutet nicht auf Wolle und Baumwolle. Waschechtheit; 5 g Seife und 2 g Soda: Gegen Nuancenänderung gut, besser als Orange II, blutet leicht auf Wolle und Baumwolle.

Egalisieren: Essigsauer: Ziemlich gut.

Lichtecheit: Schwefelsauer gefärbt in Lichtecheit gut, besser als Orange II und eher etwas besser als Tuchehtorange G.

Keine Affinität zu Baumwolle.

13) p-Aminobenzoylderivat der 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure \rightarrow 2 Mol Phenyl-J-Säure.

Man kuppelt den Tetrazokörper aus 0,01 Mol mit 6,3 g (0,02 Mol) Phenyl-J-Säure, die in 11 g Soda und 100 cm³ Wasser gelöst ist.

Farbstoff gelöst in Wasser	:	rotbraun
	konz. Schwefelsäure:	fuchsinrot
λ in Wasser	:	487,6

Färbung auf Wolle: Essigsauer: Zieht sehr schlecht, stumpfes, gelbstichiges Rot. Schwefelsauer: Ähnliche Nuance wie essigsauer, egalisiert schlecht.

Keine Affinität zu Baumwolle.

14) p-Aminobenzoylderivat der 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure \rightarrow 2 Mol Salicylsäure.

Die Kupplung aus 0,01 Mol Substanz und 2,76 g Salicylsäure gelingt leicht, wie unter 8) angegeben.

Farbstoff gelöst in Wasser	:	braunorange
	konz. Schwefelsäure:	braunstichiges Orange
λ in Wasser	:	488,7

Färbung auf Wolle: Essigsauer: Zieht schlecht, in Nuance bedeutend röter, trüber als Tuchehtgelb R. Waschechtheit und Walkechtheit gering, Nuance wird zerstört.

Schwefelsauer: In Wasch- und Alkaliechtheit sowie Walkechtheit ungenügend, Nuance wird bedeutend röter, farbschwächer.

Nachchromierte Färbung: Gefärbt wurde unter Zusatz von 10% Glaubersalz, 4% Essigsäure und zum Ausziehen 1% Schwefelsäure. Die Nachchromierung liefert eine gelbe Nuance, ähnlich Chromehtgelb G. In Walkechtheit gegen Nuancenänderung ungenügend, wird röter, blutet nicht auf Wolle und Baumwolle. Pottingechtheit ziemlich gut, ähnlich Chromehtgelb O.

Keine Affinität zu Baumwolle.

15) 2 Mol Anilin \rightarrow „Dipyrazolon“.

1,86 g (0,02 Mol) Anilin¹⁾ werden in 6 cm³ heissem Wasser verrührt; man gibt 5 cm³ konz. Salzsäure zu, kühlt ab und versetzt mit 1,4 g Natriumnitrit von 100%.

Das Phenyldiazoniumchlorid wird mit 6,3 g (0,01 Mol) „Dipyrazolon“²⁾, das in 70 cm³ Wasser, 1,2 g Soda und 6 g krystallisiertem Natriumacetat gelöst ist, während 4 Stunden unter Turbinieren gekuppelt. Der Farbstoff wird kalt ausgesalzen.

Farbstoff gelöst in Wasser	: grünstichiges Gelb
konz. Schwefelsäure	: gelbstichiges Braun
λ in Wasser	: 476,2

Färbung auf Wolle: Essigsauer: Nur unter Zusatz von Soda und Lauge löslich, jedoch trübe, zieht schlecht und liefert ein farbschwaches Produkt.

Schwefelsauer: Liefert bedeutend rötere Nuancen als Tuchehtgelb R und Kiton-echtgelb RN. Waschechtheit: Nuance wird heller, etwas reiner, blutet nicht auf Wolle und Baumwolle. Walkechtheit ungenügend, wird ganz erheblich heller, blutet nicht. Alkaliechtheit gut.

Keine Affinität zu Baumwolle.

16) p-Aminobenzoylderivat der 2,2'-Diamino-diphenyl-4,4'-disulfosäure \rightarrow „Dipyrazolon“.

6,55 g Substanz werden tetrazotiert und mit 6,3 g (0,01 Mol) „Dipyrazolon“, wie oben angegeben, gekuppelt.

Farbstoff gelöst in Wasser	: grünstichiges Gelborange
konz. Schwefelsäure	: gelbstichiges Braun
λ in Wasser	: 484,5

Färbung auf Wolle: Essigsauer: Zieht schlecht, sehr farbschwaches Gelb, muss unter Zusatz von Soda gelöst werden.

Schwefelsauer: Zieht auch schwefelsauer schlecht und liefert ein farbschwaches Gelb. Waschechtheit gegen Nuancenänderung gut, ebenso gegen Bluten auf Wolle und Baumwolle. Walkechtheit gering. Alkaliechtheit Nuance rötter.

Keine Affinität zu Baumwolle.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. E. Fierz-David, für das rege Interesse und die vielseitigen Anregungen, die er mir zu dieser Arbeit gegeben hat, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Zürich, Technisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Techn. Hochschule.

¹⁾ H. E. Fierz-David, l. c. S. 117.

²⁾ H. E. Fierz-David, l. c. S. 144.

Über die Bromierung der 1-Diazo-2-oxy-naphtalin-4-sulfosäure

(7. Mitteilung über Azofarbstoffe und ihre Zwischenprodukte ¹⁾)

von Paul Ruggli und Mario Michels.

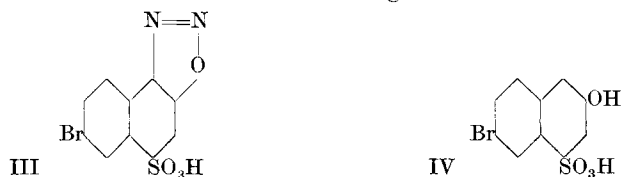
(26. V. 31.)

Die Diazoverbindung der 1-Amino-2-naphtol-4-sulfosäure oder *Böniger-Säure* hat bekanntlich eine ringförmige Diazoxydstruktur im Sinne der Formel I. Darauf beruht ihre grosse Beständigkeit, welche es erlaubt, diese „Diazoxysäure“ in technischem Massstabe zu nitrieren oder zu bromieren.



In einer früheren Mitteilung²⁾ ist gezeigt worden, dass die Nitrierung, entgegen früheren Vermutungen, in einer β -Stellung der freien Naphtalinhälfte erfolgt, indem die Nitrogruppe im Sinne der Formel II in die 6-Stellung eintritt. Es wurden dort auch die theoretischen Gründe für diese Tatsache angegeben; diese liegen in dem dirigierenden Einfluss der 2-ständigen Hydroxylgruppe, welche bei besetzter 1-Stellung ihren Einfluss durch beide Kerne hindurch auf die amphi-Stellung (6-Stellung) erstreckt und dadurch diese β -Stellung reaktionsfähiger macht als die α -Stellungen.

Es war nun von Interesse, festzustellen, ob auch die Bromierung der 1-Diazo-2-naphtol-4-sulfosäure (I) zu einer Substitution in 6-Stellung führt (Formel III). Diese Annahme hat sich in der Tat bestätigt, so dass im folgenden überall die definitiven Formeln eingesetzt sind. Die Bromierung geschieht nach dem D.R.P. 236 656³⁾ der Chemischen Fabrik vorm. *Sandoz* in Basel derart, dass man die Diazoverbindung in Chlorsulfonsäure einträgt und nach Zusatz von Brom 10 Stunden auf 60—65° erhitzt; die Reaktion kann auch nach Anteilen der Diazoverbindung mit Schwefelsäure-Monohydrat durch Zusatz von Brom und etwas Jod unter langsamem Erwärmen auf 70—75° innerhalb 20 Stunden ausgeführt werden.



¹⁾ 6. Mitteilung Helv. **14**, 127 (1931).

²⁾ Helv. **12**, 1034 (1929).

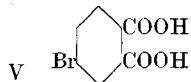
³⁾ Frdl. **10**, 788.

Für die Versuche wurde teils ein reines Präparat, teils ein technisches Produkt benutzt, welches letzteres vor der Verarbeitung aus wässriger Lösung mit Salzsäure umgefällt wurde. Für die Überlassung beider Proben sprechen wir der Chemischen Fabrik vorm. Sandoz in Basel unseren verbindlichsten Dank aus.

Zunächst wurde durch Verkochen der reinen Brom-diazoxydsäure (III) mit Alkohol und Cuprooxyd-Paste der Diazo-stickstoff eliminiert und die bisher noch nicht bekannte 6-Brom-2-naphtol-4-sulfosäure (IV) erhalten, die in Form ihres schön krystallisierten Natrium- oder Kaliumsalzes isoliert wurde.

Es wurde nun versucht, die Sulfogruppe mit Natriumamalgam abzuspalten, wobei man 6-Brom-2-naphtol erwarten sollte. Das erhaltene Produkt war nicht ganz einheitlich. Es konnte teilweise β -Naphtol gefunden werden, welches durch Eliminierung des Broms entstanden ist, doch konnte nach wiederholtem Umkrystallisieren auch eine kleine Menge 6-Brom-2-naphtol in Form seiner Benzoylverbindung nachgewiesen werden. Dass die Ausbeute gering ist, beruht wohl zum Teil auf der Schwierigkeit der Trennung.

Wir gingen weiterhin zur Oxydation der Brom-naphtol-sulfosäure über und erhielten eine Brom-phtalsäure, die sich durch die Mischprobe als identisch mit β -Brom-phtalsäure (4-Brom-benzol-1,2-dicarbonsäure) der Formel V erwies. Da eine 7-Stellung des Bromatoms, welche ebenfalls zur 4-Brom-phtalsäure führen müsste, aus theoretischen und experimentellen Gründen nicht in Betracht kommt, ist damit die 6-Stellung des Bromatoms im Bromierungsprodukt der Diazo-Böniger-Säure entsprechend Formel III klar gestellt.



Experimenteller Teil.

Reinigung der 6-Brom-1-diazo-2-naphtol-4-sulfosäure (Formel III).

Reine Präparate der Brom-diazoxydsäure können direkt zu den folgenden Reaktionen verwendet werden, technische müssen durch Umfällen mit Säure gereinigt werden. Ein geeignetes Präparat erhielten wir, wenn z. B. 50 g technisches Produkt in 1200 cm³ Wasser von 60° gelöst und nach erfolgter Filtration portionsweise mit 100 cm³ 10-proz. Salzsäure versetzt wurden. Die Ausbeute an rein gelben Blättchen betrug 33 g. Ein Zusatz von mehr oder konzentrierterer Säure ergab wohl bessere Ausbeute, doch war dies im Interesse der Reinheit nicht zu empfehlen. Die Reinigung kann nach Bedarf wiederholt werden. Während sich unreine Produkte in Lösung schon bei 65° zu zersetzen beginnen, halten die Lösungen

der gereinigten Präparate Temperaturen über 80° ohne Stickstoffentwicklung aus. Das feste Produkt zersetzt sich bei etwa 180°.

6-Brom-2-naphtol-4-sulfosäure (Formel IV).

30 g der gereinigten Brom-diazo-naphtol-sulfosäure werden mit 150 cm³ 90-proz. Alkohol und etwas Cuprooxydpaste am Rückflusskühler langsam auf dem Wasserbad erwärmt. Man mässigt die Temperatur derart, dass die Stickstoffentwicklung nicht zu lebhaft wird, und bringt erst nach Verlauf von fünf Stunden noch eine weitere Stunde zum eigentlichen Kochen. (Bei einigen Präparaten erwies sich diese Vorsicht als überflüssig, und es konnte von Anfang an gekocht werden.) Hierauf wird die filtrierte rot gefärbte Lösung zur Hälfte abdestilliert und der Rest bei Zimmertemperatur verdunsten gelassen. Nach völligem Verdunsten des Alkohols hinterbleibt eine syrupöse Masse, die beim Reiben mit einem Glasstab krystallisiert.

Anstatt die freie Sulfosäure zu isolieren, verwandelten wir sie durch Zusatz von 250 cm³ gesättigter Kochsalzlösung in ihr Natriumsalz. Nach wenigen Minuten ist die ganze Masse zu einem Krystallbrei erstarrt, der nach einigen Stunden abgesaugt und mit kalter Kochsalzlösung ausgewaschen wird. Die Ausbeute beträgt 15—16 g; aus der Mutterlauge kann noch ein weiterer Anteil gewonnen werden, doch ist die Substanz sehr leicht löslich und daher die Aufarbeitung immer verlustreich. Die Mutterlauge kann jedoch nach Neutralisation mit Natriumcarbonat zu den unten beschriebenen Oxydationsversuchen verwendet werden.

Die Ausbeute hängt in erster Linie von der Reinheit des Materials ab. Günstig ist anscheinend auch ein Wassergehalt des Alkohols und eine gewisse Langsamkeit der Stickstoffentwicklung, die durch langsames Anwärmen erreicht wird.

Zur Reinigung wurde das Natriumsalz in wenig warmem Wasser gelöst und nochmals mit Kochsalzlösung gefällt. Darauf wurde das abgesaugte und auf Ton möglichst von der Mutterlauge befreite Produkt nochmals aus sehr wenig reinem Wasser umkrystallisiert und bei 140° getrocknet.

0,2333 g Subst. gaben	0,1695 g BaSO ₄
0,2436 g Subst. gaben	0,1414 g AgBr
0,4109 g Subst. gaben	0,0862 g Na ₂ SO ₄
C ₁₀ H ₆ O ₄ SB rNa	Ber. S 9,87 Br 24,59 Na 7,08%
	Gef. „ 10,00 „ 24,70 „ 6,75%

Verhalten der 6-Brom-2-naphtol-4-sulfosäure gegen Natriumamalgam.

3 g Brom-naphtol-sulfosaures Natrium wurden in wässriger Lösung unter allmählichem Zusatz von 300 g 3-proz. Natriumamalgam geschüttelt, wobei die Lösung durch Zusatz von Salzsäure immer schwach sauer gehalten wurde. Nach dem Ausäthern konnte aus dem Ätherrückstand durch Sublimation β -Naphtol in kleiner Menge erhalten werden.

Andere Versuche wurden mit kleineren Mengen Natrium-amalgam ausgeführt. 3 g Substanz wurden in 25 cm³ Wasser unter allmählichem Zusatz von 80 g 2-proz. Natriumamalgam und 7 cm³ konz. Salzsäure geschüttelt, wobei die Temperatur unter 50° gehalten wurde. Aus drei solchen Versuchen konnten nach Abtrennung des Quecksilbers durch direkte Filtration 1,3 g trockne Substanz erhalten werden, während die Mutterlauge beim Eindampfen wieder charakteristischen Naphtolgeruch zeigte. Die 1,3 g Substanz wurden alkalisch benzoiliert und ergaben ein Produkt, welches neben Krystallen noch Harze enthielt. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol konnten hellbräunliche schöne Kryställchen vom Smp. 118—121° in kleiner Menge gewonnen werden. Ein nach Angaben der Literatur dargestelltes reines Präparat von Benzoyl-6-brom-2-naphtol zeigte den Smp. 122° und gab mit dem genannten Produkt keine Depression.

Nach dem Schmelzpunkt und der folgenden Analyse war das Abbauprodukt noch nicht ganz rein, aber unzweifelhaft das Benzoyl-derivat des 6-Brom-2-naphtols.

4,595 mg Subst.	gaben	10,360 mg CO ₂	und	1,420 mg H ₂ O
23,000 mg Subst.	gaben	12,890 mg AgBr		
C ₁₇ H ₁₁ O ₂ Br	Ber.	C 62,39	H 3,39	Br 24,43%
	Gef. „	61,51	„ 3,46	„ 23,85%

Oxydation der 6-Brom-2-naphtol-4-sulfosaure.

10 g Brom-naphtol-sulfosaures Natrium wurden in 200 cm³ Wasser gelöst und durch langsame Zugabe einer Lösung von 26 g Kaliumpermanganat in 300 cm³ warmem Wasser oxydiert; die Reaktion verlief lebhaft unter Wärmeentwicklung. Schliesslich wurde die Mischung noch eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, bis alles Permanganat verbraucht war. Die Lösung wurde vom ausgefallenen Mangandioxyd abgesaugt und nochmals mit 500 cm³ warmem Wasser extrahiert. Die vereinigten Filtrate wurden auf 250 cm³ eingedampft und nach Zusatz von konz. Salzsäure wiederholt ausgeäthert. Der Äther hinterliess eine klebrige Krystallmasse, die durch Verreiben mit Chloroform gereinigt wurde. Bei einem Präparat lag der Smp. bei 166°, bei einem andern bei 172°.

Da die Angaben der Literatur über den Schmelzpunkt einen ziemlichen Spielraum lassen (166°, 168°, 170,5°), wurde die Säure durch Sublimation im Vakuum in ihr Anhydrid übergeführt. Um eventuell vorhandene Gemische zu trennen, wurde die Sublimation fraktioniert vorgenommen, doch zeigten alle Fraktionen den Smp. 107—108°, entsprechend den Literaturangaben für 4-Brom-phthal-säure-anhydrid. Durch die Mischprobe erwies es sich als identisch mit einem Präparat, welches durch Oxydation von 1,6-Dibrom-2-naphtol und folgende Anhydrisierung erhalten war.

(Das Anhydrid der 3-Brom-phthalsäure schmilzt bei 131°, was wir an einem eigens hierzu dargestellten Präparat bestätigen konnten).

Bei einem der Oxydationsversuche wurde gelegentlich eine unreine Brom-naphtol-sulfosäure (aus Mutterlaugen) oxydiert. Bei der Anhydrisierung der erhaltenen Säure ergab die Sublimation im Vakuum vor der üblichen Hauptfraktion von 4-Brom-phthalsäure-anhydrid eine kleine Vorfraktion vom Smp. 131°, die aber nicht aus 3-Brom-phthalsäure-anhydrid, sondern aus Phthalsäure-anhydrid bestand, wie durch die Mischprobe erwiesen wurde.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

Über Benzal-brenztraubensäure und α -Fural-brenztraubensäure

von E. Friedmann.

(30. V. 31.)

Physiologisch-chemische Erwägungen, über die am Schluss berichtet wird, haben mich veranlasst, die von *E. Erlenmeyer jun.*¹⁾ erhaltene Benzal-brenztraubensäure sowie die analoge, von *R. Röhrmer*²⁾ gewonnene α -Fural-brenztraubensäure einer eingehenden chemischen Untersuchung zu unterziehen.

Die Darstellung der Benzal-brenztraubensäure musste verbessert werden, um das für physiologische Zwecke benötigte Natriumsalz in analysenreiner Form zu erhalten. Die Konstitution der Benzal-brenztraubensäure war bereits durch die Versuche von *E. Erlenmeyer jun.* geklärt.

Die Synthese der α -Fural-brenztraubensäure erfolgte abweichend von *Röhrmer*. Sie konnte leicht analog der Darstellung der Benzal-brenztraubensäure nach *E. Erlenmeyer jun.* gewonnen werden. Ihre Konstitution wurde durch besondere Versuche sichergestellt.

1. Benzal-brenztraubensäure.

Benzal-brenztraubensäure ist von *E. Erlenmeyer jun.* durch Kondensation von Benzaldehyd und Brenztraubensäure mittels verdünnter, wässriger Natronlauge erhalten worden. Hierbei bildet sich das unter den Reaktionsbedingungen schwer lösliche Natriumsalz der Benzal-brenztraubensäure. Schon *Erlenmeyer* macht darauf aufmerksam, dass die Ausbeuten nach diesem Verfahren ungleiche sind, grössere Ansätze liefern weniger benzal-brenztraubensaures

¹⁾ *E. Erlenmeyer jun.*, B. **36**, 2527 (1903).

²⁾ *R. Röhrmer*, B. **31**, 2817 (1898).

(Das Anhydrid der 3-Brom-phthalsäure schmilzt bei 131°, was wir an einem eigens hierzu dargestellten Präparat bestätigen konnten).

Bei einem der Oxydationsversuche wurde gelegentlich eine unreine Brom-naphtol-sulfosäure (aus Mutterlaugen) oxydiert. Bei der Anhydrisierung der erhaltenen Säure ergab die Sublimation im Vakuum vor der üblichen Hauptfraktion von 4-Brom-phthalsäure-anhydrid eine kleine Vorfraktion vom Smp. 131°, die aber nicht aus 3-Brom-phthalsäure-anhydrid, sondern aus Phthalsäure-anhydrid bestand, wie durch die Mischprobe erwiesen wurde.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

Über Benzal-brenztraubensäure und α -Fural-brenztraubensäure

von E. Friedmann.

(30. V. 31.)

Physiologisch-chemische Erwägungen, über die am Schluss berichtet wird, haben mich veranlasst, die von *E. Erlenmeyer jun.*¹⁾ erhaltene Benzal-brenztraubensäure sowie die analoge, von *R. Röhrmer*²⁾ gewonnene α -Fural-brenztraubensäure einer eingehenden chemischen Untersuchung zu unterziehen.

Die Darstellung der Benzal-brenztraubensäure musste verbessert werden, um das für physiologische Zwecke benötigte Natriumsalz in analysenreiner Form zu erhalten. Die Konstitution der Benzal-brenztraubensäure war bereits durch die Versuche von *E. Erlenmeyer jun.* geklärt.

Die Synthese der α -Fural-brenztraubensäure erfolgte abweichend von *Röhrmer*. Sie konnte leicht analog der Darstellung der Benzal-brenztraubensäure nach *E. Erlenmeyer jun.* gewonnen werden. Ihre Konstitution wurde durch besondere Versuche sichergestellt.

1. Benzal-brenztraubensäure.

Benzal-brenztraubensäure ist von *E. Erlenmeyer jun.* durch Kondensation von Benzaldehyd und Brenztraubensäure mittels verdünnter, wässriger Natronlauge erhalten worden. Hierbei bildet sich das unter den Reaktionsbedingungen schwer lösliche Natriumsalz der Benzal-brenztraubensäure. Schon *Erlenmeyer* macht darauf aufmerksam, dass die Ausbeuten nach diesem Verfahren ungleiche sind, grössere Ansätze liefern weniger benzal-brenztraubensaures

¹⁾ *E. Erlenmeyer jun.*, B. **36**, 2527 (1903).

²⁾ *R. Röhrmer*, B. **31**, 2817 (1898).

Natrium als kleinere. Hierzu kommt, dass das abgeschiedene Natriumsalz häufig schleimige Beimengungen enthält, sich schwer ab-saugen lässt und nur unter grossen Verlusten zu reinigen ist.

Diese Übelstände werden vermieden, wenn anstelle des Natriumhydroxyds Kaliumhydroxyd als Kondensationsmittel benutzt und die Reaktion in methylalkoholischer Lösung ausgeführt wird.

Aus dem so rein und in konstanter Ausbeute gewonnenen Kaliumsalz wurde die freie Benzal-brenztraubensäure dargestellt, die weiter in das Natriumsalz überführt wurde.

Benzal-brenztraubensaures Kalium.



1 Mol. Benzaldehyd und 1 Mol. Brenztraubensäure werden miteinander gemischt. Das Gemenge wird mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Kaliumhydroxyd, in der 5fachen Menge Methanol gelöst, versetzt. Zu Anfang wird gegen fliessendes Wasser gekühlt, später bei Zimmertemperatur gearbeitet. Die Reaktion setzt rasch unter Erwärmung ein. Hierbei scheidet sich das Kaliumsalz der Benzal-brenztraubensäure in hellgelben, blätterigen Krystallen aus. Nach 3- bis 16stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird abgesaugt, mit wenig Methanol nachgewaschen, und das erhaltene Kaliumsalz an der Luft getrocknet. Die Ausbeute beträgt im Intervall von 0,5 Mol. bis 0,05 Mol. 76—77%. Sie kann durch Einengen der mit Essigsäure neutralisierten Mutterlauge auf 82% gesteigert werden.

Zur Reinigung wird das Kaliumsalz aus der 4fachen Menge heissen, 50-proz. Methanols umgelöst. Beim Erkalten scheidet sich das Kaliumsalz in prächtigen, hellgelben, breiten Nadeln aus. Diese Krystallisation besteht aus analysenreinem, benzal-brenztraubensaurem Kalium. Die Ausbeute an Salz erster Krystallisation beträgt 63—69%.

Durch Einengen der Mutterlauge wird eine zweite und dritte Krystallisation erhalten, so dass die Gesamtausbeute an umkrystallisiertem Material 81—91% der in Arbeit genommenen Substanz entspricht.

Das reine Kaliumsalz fluoresziert blau. Es ist krystallwasserfrei.

Zur Analyse wurde es im Vakuum über Calciumchlorid bei Zimmertemperatur oder bei 100—110° getrocknet.

0,2452 g	Subst. gaben	0,0978 g	K ₂ SO ₄
0,2438 g	Subst. gaben	0,0974 g	K ₂ SO ₄
0,2389 g	Subst. gaben	0,0932 g	K ₂ SO ₄
0,2494 g	Subst. gaben	0,0984 g	K ₂ SO ₄
C ₁₀ H ₇ O ₃ K	Ber. K	18,25%	
	Gef. „	17,90; 17,94; 17,51; 17,71%	

Benzal-brenztraubensäure.



Das einmal umkrystallisierte benzal-brenztraubensaure Kalium dient zur Darstellung der freien Benzal-brenztraubensäure.

Zu diesem Zwecke wird das Kaliumsalz in der 3fachen Menge Wasser von 50° gelöst und die noch warme Lösung mit 2-n. Schwefelsäure angesäuert. Die Säure fällt zunächst als hellgelbes Öl aus. Dieses erstarrt nach kurzer Zeit zu einer fast farblosen krystallinischen Masse. Nach dreistündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird die Säure abgesaugt, mit wenig Wasser ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute ist quantitativ.

Zur Reinigung wird die Substanz aus der 40fachen Menge siedenden Wassers umkrystallisiert. Der grösste Teil krystallisiert beim Erkalten, der Rest wird durch Ansäuern der Mutterlauge gewonnen. Auf diese Art werden 73% der angewandten Substanz in prächtigen, schwach gelblichen Krystallen erhalten, die die von *E. Erlenmeyer jun.* angegebenen Eigenschaften besitzen.

Benzal-brenztraubensaures Natrium.



Benzal-brenztraubensaures Natrium wurde anfangs durch Umsetzen der exsikkatortrockenen Benzal-brenztraubensäure mit der berechneten Menge Natriumbicarbonat in wässriger Lösung dargestellt. Als jedoch festgestellt wurde, dass die Abscheidung der Benzal-brenztraubensäure aus dem Kaliumsalz quantitativ erfolgt, wurde auf die Reindarstellung des Zwischenproduktes verzichtet.

11,6 g einmal umkrystallisiertes Kaliumsalz werden in der Wärme in der 3fachen Menge Wasser gelöst, die Lösung wird heiss filtriert und das Filtrat bei 50° mit 2-n. Schwefelsäure gefällt. Nach 3stündigem Stehen wird die ausgeschiedene Säure abgesaugt, mit wenig Wasser ausgewaschen und in eine heisse Lösung von 4,6 g Natriumbicarbonat in 30 cm³ Wasser eingetragen. (10 g Kaliumsalz verlangen 4,77 g Natriumbicarbonat). Es findet vollständige Lösung statt. Beim Erkalten scheidet sich benzal-brenztraubensaures Natrium in grossen, gelben Drusen federförmiger Krystalle ab, die blau fluoreszieren. Die Fluoreszenz ist am intensivsten im Zentrum der strahligen Krystallaggregate. Sie werden nach Stehen über Nacht abgesaugt. Ihre Menge beträgt 7,9 g.

Aus der eingeengten Mutterlauge wird eine zweite und dritte Krystallisation von 1,3 und 0,3 g Natriumsalz erhalten. Die Gesamtausbeute beträgt 9,5 g oder 89% des verarbeiteten Kaliumsalzes.

Die Reinigung des Natriumsalzes erfolgte durch Umkrystallisieren aus der 3fachen Menge heissen Wassers.

Das reine Natriumsalz fluoresziert blau.

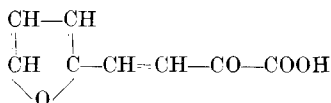
Das lufttrockene Salz enthält kein Krystallwasser. Es zeigt jedoch beim Trocknen an der Luft Verwitterungserscheinungen. Es wurde nicht untersucht, ob es bereits bei Zimmertemperatur (22°) entweichendes Krystallwasser enthält.

Zur Analyse wurde das Natriumsalz bei 110–115° getrocknet.

0,2425 g Subst. gaben 0,0868 g Na₂SO₄
C₁₀H₇O₃Na Ber. Na 11,61 Gef. Na 11,59%

Die wässrige Lösung des Natriumsalzes gibt, mit konz. Schwefelsäure unterschichtet, eine prächtige kirschrote Farbenreaktion. Mit Salzsäure (spez. Gew. 1,19) und Phosphorsäure (spez. Gew. 1,70) wird keine Farbenreaktion erhalten.

2. α -Fural-brenztraubensäure.



α -Fural-brenztraubensäure ist von Röhmer¹⁾ durch zehnstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade von drei Teilen Eisessig und je einem Teil Brenztraubensäure und Furfurol dargestellt worden. Aus der schwarz gefärbten Flüssigkeit wurde durch Zusatz von Natronlauge das voluminöse Natriumsalz gefällt, das, in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure umgesetzt, an Äther die Fural-brenztraubensäure abgab. Sie wurde aus Wasser umkrystallisiert und in hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 110° erhalten, die leicht löslich in Äther, Alkohol und Aceton waren.

Ich habe beobachtet, dass α -Furfurol und Brenztraubensäure durch verdünnte wässrige Natronlauge in der Kälte fast augenblicklich unter Abscheidung des schwer löslichen Natriumsalzes der α -Fural-brenztraubensäure kondensiert werden. Die Reaktion verläuft unter Wärmeentwicklung. Die Ausbeute beträgt 86%. Furfurol verhält sich demnach gegenüber Brenztraubensäure analog dem Benzaldehyd. Es reagiert jedoch rascher mit Brenztraubensäure als Benzaldehyd.

Das aus Wasser umkrystallisierte Natriumsalz diente zur Darstellung der freien Säure. α -Fural-brenztraubensäure enthält aus wässriger Lösung gewonnen 1 Molekel Krystallwasser, das schon bei Zimmertemperatur rasch abgegeben wird. Die aus Benzol umkrystallisierte Säure ist krystallwasserfrei. Die krystallwasserhaltige Säure hat keinen scharfen Schmelzpunkt. Sie scheint während des Schmelzens einen Teil ihres Krystallwassers zu verlieren und in die krystallwasserfreie Säure vom Smp. 112° überzugehen. Die entsprechende Benzal-brenztraubensäure schmilzt, aus Wasser mit 1 Mol. Krystallwasser erhalten, bei 53–54°, wasserfrei bei 57°²⁾.

Für die Anwesenheit von Allosäure³⁾ habe ich keinen Anhaltspunkt gefunden. Die fraktionierte Krystallisation des Natriumsalzes liefert stets Produkte der gleichen

¹⁾ R. Röhmer, l. c. ²⁾ E. Erlenmeyer jun., l. c.

³⁾ C. Liebermann, B. 27, 283 (1894).

Zusammensetzung, und ebenso gibt die fraktionierte Krystallisation der Substanz aus Benzol nur Säure vom Schmelzpunkt 112°.

Die Konstitution des Einwirkungsproduktes von α -Furfurol und Brenztraubensäure geht aus der Bildungsweise mit Wahrscheinlichkeit hervor. Der direkte Konstitutionsbeweis ergibt sich aus folgendem:

Die Analysen von *Röhmer* und mir führten zur Bruttoformel $C_8H_6O_4$, das Äquivalentgewicht wurde von mir zu 165 bestimmt. (Ber. 166.)

Als einbasische Säure liefert die Substanz ein Natriumsalz, dem die Formel $C_8H_5O_4Na + 2 H_2O$ zukommt.

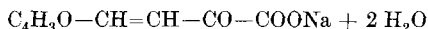
Der Nachweis der Carbonylgruppe erfolgte durch Darstellung des gut krystallisierenden Phenylhydrazons, Smp. 164—165° (unkorr.). Natriumsalz und Säure vom Smp. 112° liefern das gleiche Phenylhydrazon. Als α -Oxo-Säure wird die Säure bei der Oxydation nach *Hollemann*¹⁾ durch Wasserstoffperoxyd quantitativ zu der um ein Kohlenstoff ärmeren Säure unter Abspaltung der Carboxylgruppe und Umwandlung der Carbonylgruppe in eine Carboxylgruppe abgebaut. Sowohl das Natriumsalz wie die Säure vom Smp. 112° liefern hierbei Furfuracrylsäure (β -Furyl- $[\alpha]$ -acrylsäure).

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich die Konstitution des Produktes der Kondensation von α -Furfurol und Brenztraubensäure als α -Oxo- γ -furyl- $[\alpha]$ - β -propylen- α -carbonsäure:



Die Konfiguration der Fural-brenztraubensäure und ihres Natriumsalzes $C_8H_5O_4Na + 2 H_2O$ ist die Trans-Konfiguration der Furfuracrylsäure.

Darstellung des Natriumsalzes der α -Fural-brenztraubensäure.



In einem geräumigen Filtrierstutzen werden 15 g Natriumhydroxyd ($1\frac{1}{2}$ Mol.) in 150 cm³ Wasser gelöst. Die Lösung wird auf 5° abgekühlt und unter Eiskühlung und kräftigem Turbinieren mit einer Mischung von 22 g Brenztraubensäure (1 Mol.) und 24 g Furfurol (1 Mol.) innerhalb einer halben Stunde tropfenweise versetzt. Nach beendetem Zusatz beträgt die Temperatur der Reaktionsmasse 10°. Das Gefäß wird aus dem Eis herausgenommen, und das Ganze bei Zimmertemperatur eine halbe Stunde lebhaft gerührt. Schon während des Zusatzes des ersten Drittels des Brenztraubensäure-Furfurol-Gemisches beginnt die Abscheidung des hellgelben krystallinischen Natriumsalzes der α -Fural-brenztraubensäure. Sie ist nach einstündiger Reaktionsdauer beendet. Die breiige Reaktionsmasse wird abgenutscht, das auf dem Filter befindliche Natrium-

¹⁾ A. F. Holleman, C. 1904, II, 194.

salz scharf abgepresst, mit wenig Wasser, darauf mit etwas Alkohol von 96 % ausgewaschen und an der Luft getrocknet. Seine Menge beträgt 44 g.

Die Mutterlauge ist rotgelb gefärbt. Sie wird mit Essigsäure genau neutralisiert, eingengt und liefert 4 g desselben Natriumsalzes.

Es sind demnach im ganzen 48 g α -fural-brenztraubensaures Natrium erhalten worden, was unter Berücksichtigung des Krystallwassergehaltes einer Ausbeute von 86 % entspricht.

Das Natriumsalz wird aus der dreifachen Menge heissen Wassers umgelöst und liefert beim Erkalten eine erste Krystallisation von 33 g. Durch Einengen der Mutterlauge werden weitere 10,5 g Substanz erhalten.

Zur Analyse wurde das Natriumsalz mehrmals aus der dreifachen fünffachen Menge Wasser umkrystallisiert.

Sowohl das aus der dreifachen Menge Wasser gestört, wie das aus der fünffachen Menge Wasser langsam oder gestört krystallisierte Natriumsalz hält Wasser zurück, das bei Zimmertemperatur, auch bei tagelangem Liegen, nicht vollständig entweicht.

Die bei 100° ausgeführte Wasserbestimmung ergab:

0,2480 g Subst. sofort auf Ton abgestrichen, nach 1-stündigem Liegen eingewogen, gaben 0,0448 g H₂O

0,2478 g Subst. nach 24-stündigem Liegen auf Ton gaben 0,0424 g H₂O

0,2086 g Subst. nach 48-stündigem Liegen auf Ton gaben 0,0355 g H₂O

$C_8H_5O_4Na + 2 H_2O$ Ber. H₂O 16,02%

Gef. „ 18,06; 17,11; 17,02%

Erst die fein gepulverte Substanz gab nach 24stündigem Liegen an der Luft konstante Analysenwerte:

0,2392 g Subst. gaben 0,0388 g H₂O

0,2305 g Subst. gaben 0,0371 g H₂O

$C_8H_5O_4Na + 2 H_2O$ Ber. H₂O 16,02%

Gef. „ 16,22; 16,10%

Nach mehrtägigem Liegen erneut analysiert:

0,2296 g Subst. gaben 0,0366 g H₂O

0,2458 g Subst. gaben 0,0396 g H₂O

$C_8H_5O_4Na + 2 H_2O$ Ber. H₂O 16,02%

Gef. „ 15,94; 16,11%

Das Natriumsalz gibt sein Krystallwasser bei 100° sehr rasch ab. Schon nach einstündigem Erhitzen auf 100° wird Gewichtskonstanz erreicht. Auch im Vakuum über Calciumchlorid verliert die Substanz ihr Krystallwasser. Jedoch ist hierzu mehrtägiges Trocknen erforderlich.

0,2448 g Subst., 48 Stunden im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,0398 g H₂O

0,2282 g Subst., ebenso behandelt, gaben 0,0366 g H₂O

$C_8H_5O_4Na + 2 H_2O$ Ber. H₂O 16,02%

Gef. „ 16,02; 16,04%

Die Natriumbestimmung der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Werte:

0,2354 g Subst. gaben	0,0898 g Na ₂ SO ₄
0,2032 g Subst. gaben	0,0768 g Na ₂ SO ₄
C ₈ H ₅ O ₄ Na	Ber. Na 12,23%
	Gef. „ 12,35; 12,24%

Das Natriumsalz ist hellgelb und fluoresziert in reinem Zustand bläulich. Das krystallwasserfreie Salz ist tiefer gelb gefärbt als das krystallwasserhaltige.

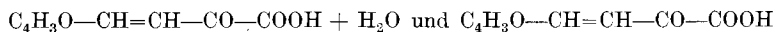
Zur spektroskopischen Bestimmung wurden 1,21 g Natriumsalz bei 100° getrocknet und bei 20° im Messzylinder auf 25 cm³ mit Wasser gelöst. Die Lösung zeigte Absorption im Violett. Die Absorptionsbande reichte von Å = 4630 bis zum Ultraviolett.

α-Fural-brenztraubensaures Natrium krystallisiert aus der dreifachen Menge Wasser in länglichen sechsseitigen Krystallen, deren Spitzen mitunter abgeschrägt sind, aus der fünffachen Menge Wasser in zentimeterlangen durchsichtigen Spiessen; in beiden Fällen mit 2 Mol. Krystallwasser. Beim raschen Lösen der grossen durchsichtigen Krystalle in heissem Wasser verlieren die Krystalle ihre Durchsichtigkeit, und vertiefen ihre Farbe, bevor sie in Lösung gehen. Sie scheinen demnach in heissem Wasser rascher ihr Krystallwasser zu verlieren als sich zu lösen.

Die hellgelbe wässrige Lösung des Natriumsalzes reagiert gegen Lackmus neutral. Sie entfärbt Kaliumpermanganat augenblicklich.

Mit konz. Säuren werden charakteristische Farbenreaktionen erhalten. So gibt die wässrige Lösung des Natriumsalzes mit konz. Schwefelsäure unterschichtet an der Grenzfläche der Schwefelsäure und wässrigen Lösung unten einen roten, oben einen dunkelgrünen Ring, mit konz. Salzsäure ebenso behandelt einen zuerst gelben, rasch dunkelgrün werdenden Ring. Übergiesst man das trockene Natriumsalz mit konz. Salzsäure, so färbt sich die Flüssigkeit zuerst olivgrün, dann blaugrün, zum Schluss stahlblau.

α-Fural-brenztraubensäure.

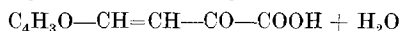


Säuert man die wässrige Lösung des α-fural-brenztraubensauren Natriums mit verdünnter Schwefelsäure an, so scheidet sich die α-Fural-brenztraubensäure in prächtigen hellgelben Krystallen aus. Die sofort auf Ton abgestrichenen Krystalle zeigen jedoch keinen scharfen Schmelzpunkt. Sie beginnen bei etwa 60° zu sintern und schmelzen unvollständig zwischen 62—65° zu einer hellgelben Flüssigkeit. Erst bei 90° wird eine dunkelgrüne homogene Schmelze erhalten. Umkrystallisieren aus Wasser ändert den Schmelzpunkt nicht. Hierbei verlieren die Krystalle ihre hellgelbe Farbe und werden braun. Trocknet man jedoch die hellgelben Krystalle, die

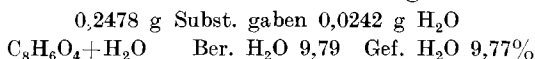
beim Ansäuern des Natriumsalzes erhalten werden, sofort im braunen Exsikkator im Vakuum über Schwefelsäure, so zeigen sie Verwitterungserscheinungen, verlieren ihren Glanz und schmelzen jetzt scharf bei 112° (unkorr.). Sie behalten diesen Schmelzpunkt bei mehrfachem Umkrystallisieren aus Benzol.

Die aus Wasser und die aus Benzol gewonnenen Säuren unterscheiden sich durch ihren Krystallwassergehalt. Die aus Wasser dargestellte Säure enthält 1 Molekel Krystallwasser, die aus Benzol krystallisierte Substanz ist krystallwasserfrei.

Darstellung der krystallwasserhaltigen α -Fural-brenztraubensäure.



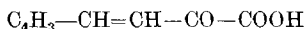
1 g Natriumsalz (einmal umkrystallisiert) wird in 10 cm³ Wasser gelöst und die warme Lösung tropfenweise mit 2-n. Schwefelsäure versetzt. Die ausgeschiedenen Krystalle werden nach drei Stunden abgesaugt, mit wenig Wasser ausgewaschen, durch halbstündiges Hindurchsaugen von Luft getrocknet, auf Ton ausgebreitet und nach einstündigem Liegen auf Ton eingewogen. Die Wasserbestimmung wurde im Vakuum über Calciumchlorid ausgeführt.



Die fein gepulverte Substanz verliert ihr Krystallwasser bereits bei eintägigem Liegen an der Luft vollständig.

0,2481 g Substanz, 24 Stunden an der Luft aufbewahrt, zeigten nach 24stündigem Stehen im Vakuum über Calciumchlorid keine Gewichtsabnahme.

Die krystallwasserfreie α -Fural-brenztraubensäure



wurde in folgender Weise erhalten:

10 g einmal umkrystallisiertes Natriumsalz werden in 100 cm³ Wasser in der Wärme gelöst, die Lösung wird rasch abgekühlt und mit 2-n. Schwefelsäure langsam versetzt. Die auftretende milchige, hellgelbe Trübung verschwindet anfangs beim Umschütteln. Ist so viel Schwefelsäure hinzugefügt, dass die milchige Trübung bestehen bleibt, wird gewartet bis Klärung durch Abscheidung der Krystalle erfolgt ist. Dies geschieht in etwa 1 Minute. Darauf wird mit Schwefelsäure vollständig ausgefällt. Die hellgelben, stark lichtbrechenden Krystalle werden nach einviertelstündigem Stehen abgesaugt und mit wenig Wasser ausgewaschen. Hierbei färben sich die auf der Nutsche befindlichen Krystalle der oberen Schicht leicht orangegeb.

Die scharf abgesaugten Krystalle werden sofort in einen braunen Exsikkator überführt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Hierbei verlieren sie ihren Glanz, werden kreidig und färben sich orangegeb.

Aus 10 g Natriumsalz werden 6,5 g vakuumtrockene Säure, nach einviertelstündigem Stehen, aus der Mutterlauge weitere 0,72 g, im ganzen 7,22 g oder 97,4% der Theorie erhalten.

Der Schmelzpunkt der vakuumgetrockneten Substanz liegt bei 111,5° (unkorr.).

Die Reinigung der Säure erfolgt durch Umlösen aus der zehnfachen Menge Benzol. 6 g durch Schwefelsäure gefällte Säure liefern 4,8 g aus Benzol umkrystallisierte Substanz.

α -Fural-brenztraubensäure krystallisiert aus Benzol wasserfrei in prächtigen, zu Drusen angeordneten, gelben Blättchen, die im auffallenden Licht violett schimmern. Die Krystalle sind lichtempfindlich. Beim Liegen an der Luft oder im weissen Exsikkator färben sie sich braun, können jedoch im braunen Exsikkator monatelang aufbewahrt werden, ohne ihre Farbe zu ändern. Der Schmelzpunkt der α -Fural-brenztraubensäure wurde bei 112° (unkorr.) gefunden.

Die Säure ist gegen Alkali ziemlich beständig, jedoch sehr empfindlich gegen Säuren. Kurzes Kochen mit verdünnter Schwefelsäure genügt, um sie vollständig zu zerstören. Sie zeigt die gleichen Halochromieerscheinungen wie das Natriumsalz.

Zur Analyse wurde die Substanz zweimal aus der 10-fachen Menge Benzol umgelöst und im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd bei 30–40° getrocknet.

5,020 mg Subst. gaben 10,660 mg CO₂ und 1,68 mg H₂O

C₈H₆O₄ Ber. C 57,86 H 3,64%

Gef. „ 57,94 „ 3,74%

0,2532 g Subst. in 30 cm³ Alkohol und 180 cm³ Wasser gelöst verbrauchten gegen Phenolphthalein 15,35 cm³ (statt 15,25) 0,1-n. Natronlauge

C₈H₆O₄ Äquiv.-Gew. Ber. 166 Gef. 165

Phenylhydrazon der α -Fural-brenztraubensäure.

2 g Natriumsalz (Wassergehalt 17%) werden in 20 cm³ Wasser gelöst. Die warme Lösung wird mit 10 cm³ Alkohol von 96% vermischt, und mit einer filtrierten, heissen Lösung von 1,5 g Phenylhydrazinchlorhydrat in 45 cm³ wässrigem Alkohol (2 Teile Wasser, 1 Teil Alkohol) versetzt. Die Flüssigkeit erstarrt in wenigen Sekunden zu einem Brei ziegelroter Krystalle, die abgesaugt, mit 30 cm³ verdünntem Alkohol (2 Teile Wasser, 1 Teil Alkohol) ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet werden. Ihre Menge beträgt 2,5 g.

Zur Reinigung werden sie in 250 cm³ verdünntem Alkohol (3 Teile Alkohol von 96%, 2 Teile Wasser) in der Wärme gelöst. Die von Spuren ungelöster Substanz durch Filtration befreite Lösung scheidet beim Erkalten das Phenylhydrazon in Büscheln ziegelroter Nadeln ab. Sie werden abgesaugt und mit 50 cm³ 50-proz. Alkohol ausgewaschen. Ihre Menge beträgt 1,8 g. Der Schmelzpunkt des Phenyl-hydrazons liegt bei 164–165° (unkorr.).

Das gleiche Phenylhydrazon wurde durch Umsetzung von α -Fural-brenztraubensäure mit Phenylhydrazin erhalten.

Zu einer heissen Lösung von 1 g α -Fural-brenztraubensäure in 15 cm³ wässrigem Alkohol (2 Teile Wasser, 1 Teil Alkohol) wird eine filtrierte Lösung von 1 g Phenylhydrazin-chlorhydrat und 0,6 g wasserfreiem Natriumacetat in 20 cm³ verdünntem Alkohol zugefügt. Das Phenylhydrazon scheidet sich in wenigen Sekunden als ziegelroter Krystallbrei ab, der nach 3stündigem Stehen abgesaugt wird. Seine Menge beträgt 1,5 g. Aus der 10fachen Menge wässrigen Alkohols umgelöst, krystallisieren 1,2 g Phenylhydrazon vom Smp. 164—165° (unkorr.).

Zur Analyse wurde die Substanz zweimal aus wässrigem Alkohol umkrystallisiert und im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd bei 80° getrocknet.

3,159 mg Subst. gaben 0,296 cm³ N₂ (23°, 765 mm)

C₁₄H₁₂N₂O₃ Ber. N 10,84 Gef. N 10,66%

Oxydation der α -Fural-brenztraubensäure.

5 g Natriumsalz mit einem Wassergehalt von 17% werden in 50 cm³ Wasser gelöst. Die Lösung wird mit 5 cm³ Eisessig angesäuert und in der Kälte mit einem Überschuss konz. Wasserstoffperoxydlösung versetzt (5 cm³ Perhydrol, das in 100 cm³ 33,9 g Wasserstoffperoxyd enthält). Die Reaktionsflüssigkeit beginnt sofort Kohlendioxyd zu entwickeln und erwärmt sich beträchtlich. In wenigen Minuten erfolgt die Ausscheidung weisser, leicht gelblich gefärbter Nadeln. Sie werden nach 12stündigem Stehen abgesaugt.

Die Krystalle geben mit konz. Salzsäure erwärmt intensive Grünfärbung, die Mutterlauge gibt mit Salzsäure auch beim Erwärmen keine Farbenreaktion. Der Schmelzpunkt der Krystalle wurde bei 139° gefunden. Sie werden aus 90 cm³ Wasser umkrystallisiert und liefern 2,9 g reine Furfuracrylsäure vom Smp. 139—140°. Die Ausbeute ist quantitativ.

Der Vergleich von synthetisch nach dem von *Marckwald*¹⁾ modifizierten Verfahren von *Baeyer*²⁾ dargestellter Furfuracrylsäure mit der durch Abbau des α -fural-brenztraubensauren Natriums erhaltenen Substanz ergab die Identität beider. Dementsprechend zeigte die Mischschmelzprobe synthetischer und durch Abbau erhaltener Furfuracrylsäure keine Depression des Schmelzpunktes. Beide Substanzen zeigen in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von *Kasiwagi*³⁾ den Smp. 139—140°, während *C. Liebermann*⁴⁾ den Schmelzpunkt der Furfuracrylsäure bei 141° angegeben hat. Beim Umkrystallisieren aus Benzol blieb der Schmelzpunkt konstant.

¹⁾ W. *Marckwald*, B. **20**, 2811, 1887.

²⁾ A. v. *Baeyer*, B. **10**, 355 (1877).

³⁾ *Itizo Kasiwagi*, Bull. chem. Soc. Japan, **2**, 310 (1927); cit. nach C. **1928**, I, 690.

⁴⁾ C. *Liebermann*, B. **27**, 283 (1894).

Zur Analyse wurden 1,6 g Substanz nochmals aus der 30fachen Menge Wasser umkrystallisiert. Es wurden 1,2 g Furfuracrylsäure vom Smp. 139—140° erhalten, die im Hochvakuum bei 70—80° über Phosphorpentoxyd getrocknet wurden. Hierbei fand Gewichtsverlust durch Sublimation statt.

4,051 mg Subst. gaben 8,960 mg CO₂ und 1,54 mg H₂O

C₇H₆O₃ Ber. C 60,9 H 4,4%

Gef. „ 60,4 „ 4,3%

In gleicher Weise erfolgte die Oxydation der freien α -Fural-brenztraubensäure.

3,5 g α -Fural-brenztraubensäure vom Smp. 112° werden in der Wärme in 70 cm³ Wasser gelöst. Die Lösung wird bei 60° mit 4,7 cm³ Perhydrol (Gehalt wie oben) versetzt. Es findet sofort lebhaft Kohlendioxydentwicklung statt. Nach kurzer Zeit klärt sich die Flüssigkeit und scheidet leicht gelbliche Krystalle aus. Sie werden nach 5stündigem Stehen abgesaugt. Ihre Menge beträgt 2,34 g, berechnet 2,56 g.

Nach einmaligem Umkrystallisieren aus heissem Wasser unter Zusatz von Tierkohle werden farblose Nadeln vom Smp. 139—140° erhalten. Sie erweisen sich als identisch mit synthetisch dargestellter Furfuracrylsäure.

Die in der geschilderten Art dargestellten reinen Natriumsalze der Benzal-brenztraubensäure und der α -Fural-brenztraubensäure dienten zu Fütterungsversuchen, bei denen das Schicksal dieser Substanzen im Tierkörper verfolgt wurde. Diese Prüfung wurde vorgenommen, weil über das Verhalten von ungesättigten α -Keton-säuren im Tierkörper nichts bekannt ist. Unerwarteterweise war die Benzal-brenztraubensäure recht giftig, während die α -Fural-brenztraubensäure reaktionslos vertragen wurde. Ferner wurde festgestellt, dass α -Fural-brenztraubensäure im Gegensatz zu dem Verhalten der gesättigten, fettaromatischen α -Ketonsäuren¹⁾ nicht zu der um ein Kohlenstoffatom ärmeren Furfuracrylsäure abgebaut wird. Diese Beobachtung ist für die Aufklärung der von *Jaffé*²⁾ im Tier-versuch festgestellten Synthese der Furfuracrylsäure aus Furfurol und einem unbekannten, wahrscheinlich von den Kohlehydraten stammenden Paarling von Interesse.

Die ausführliche Mitteilung der physiologischen Versuche erfolgt in der Biochemischen Zeitschrift.

Basel, Physiologisch-chemische Anstalt der Universität.

¹⁾ O. Neubauer, Arch. klin. Med. **95**, 229 (1909). E. Friedmann und C. Maase, Bioch. Z. **27**, 97 (1910).

²⁾ M. Jaffé und Rud. Cohn, B. **20**, 2311 (1887).

Recherches sur l'ozonation des aldéhydes.

Action de l'ozone sur la participation de l'oxygène à l'oxydation

par E. Briner, A. Demolis et H. Paillard.

(1. VI. 31.)

A l'occasion de recherches d'ensemble sur l'ozonation des hydrocarbures non saturés¹⁾, nous avons consacré quelques essais à l'action de l'ozone sur les aldéhydes formique, acétique et propionique. Désirant approfondir le rôle joué par l'ozone dans l'oxydation des aldéhydes, nous avons entrepris, dès janvier dernier, une série de recherches méthodiques sur l'ozonation de l'aldéhyde benzoïque.

Ce corps, de même que beaucoup d'aldéhydes lorsqu'ils sont en présence d'oxygène, jouit de la propriété de s'oxyder spontanément. Ayant soumis l'aldéhyde à l'action de l'ozone, nous avons très rapidement reconnu que ce dernier, non seulement agissait par lui-même, mais contribuait encore à augmenter d'une manière très intense, si certaines conditions sont réalisées, la participation de l'oxygène au phénomène d'oxydation. Des constatations du même ordre, publiées récemment dans un intéressant mémoire²⁾ nous amènent à rendre compte des résultats que nous avons enregistrés jusqu'ici³⁾. On notera tout spécialement dans ces résultats l'importance capitale, non encore signalée à notre connaissance, du rôle joué dans le phénomène par la concentration de l'ozone. Celle-ci a présenté, dans le cas de l'ozonation de l'aldéhyde benzoïque, un optimum qui représente une quantité d'oxygène fixé supérieure à 10 fois celle contenue dans l'ozone lui-même. Ces observations prouvent ainsi que l'ozone a provoqué un très fort accroissement de la participation de l'oxygène à l'oxydation.

A la suite de ces constatations, il nous a paru indiqué d'examiner si un phénomène semblable ne se manifestait pas pour d'autres corps très différents des aldéhydes, tels que notamment des composés inorganiques comme l'anhydride sulfureux, l'acide sulfureux et les sulfites. On trouvera dans la note qui suit celle-ci un exposé des résultats de ces recherches, qui ont démontré qu'effectivement, dans l'oxydation de l'acide sulfureux, l'ozone contribuait aussi à augmenter la participation de l'oxygène et agissait par conséquent comme un véritable catalyseur d'oxydation.

¹⁾ E. Briner et P. Schnorf, *Helv.* **12**, 154 et 181 (1929); E. Briner et R. Meier, *ibid.* **12**, 529 (1929).

²⁾ F. G. Fischer, H. Düll et J. L. Volz, Über die Einwirkung von Ozon auf Aldehyde. *A.* **486**, 80 (21 mars 1931).

³⁾ Ces résultats ont été communiqués en partie à la séance du 27 avril 1931 de la Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève (voir les C. R. de cette Société).

Ozonation de l'aldéhyde benzoïque.

Cette ozonation a fait l'objet de diverses publications¹⁾.

Les essais ont été conduits selon la méthode opératoire que nous décrivons ici dans ses grandes lignes²⁾. L'aldéhyde, en solution ou à l'état pur, est placé dans un ballon-laboratoire, dans lequel circule de l'oxygène renfermant de l'ozone à une teneur déterminée. Les quantités d'ozone consommé ont été établies par des mesures de la concentration avant et après le passage de l'oxygène ozoné dans l'aldéhyde.

Le produit stable de l'oxydation est l'acide benzoïque. Notre but étant surtout³⁾ d'étudier le rendement de l'ozone comme agent d'oxydation, nous avons trouvé commode de prendre en considération la formation de cet acide pour le calcul du coefficient d'utilisation de l'ozone. Pour nous rendre indépendants des réactions intermédiaires, dont il sera question plus loin, le système résultant de l'ozonation, lequel renferme des produits instables tels que l'acide perbenzoïque, est traité par de l'eau chaude. Après ce traitement, qui transforme notamment l'acide perbenzoïque en acide benzoïque, on détermine par titrage l'acidité du système qui est comptée en acide benzoïque. Plus loin, nous désignerons cette acidité sous le nom d'acidité totale.

Pour reconnaître la part qui revient à la présence de l'ozone dans la formation de l'acide benzoïque ainsi évalué, il y a lieu d'apporter au chiffre déterminé comme il est indiqué ci-dessous certaines corrections.

a) La plus importante est la correction due à l'autoxydation qui se produit en l'absence de l'ozone. Pour la déterminer, on conduit dans le système, aldéhyde en solution ou aldéhyde pur, de l'oxygène au même débit et pendant le même temps que dans l'ozonation elle-même. Le système est traité ensuite de la même façon que nous l'avons indiqué plus haut, soit chauffage avec de l'eau pendant le même temps et ensuite détermination de l'acidité, qui est comptée en acide benzoïque. Cette acidité représente le coefficient d'autoxydation du système en l'absence de l'ozone. Ce coefficient s'est montré très constant lorsque les opérations sont effectuées dans les mêmes conditions de débit, de durée et de dissolvant. Par exemple, pour une solution à 20% d'aldéhyde dans l'hexane, les coefficients d'autoxydation n'ont varié que dans une limite de 0,519 à 0,525. L'acidité correspondant au coefficient d'autoxydation doit naturellement être retranchée de l'acidité totale.

b) *Transformation du dissolvant sous l'influence de l'ozone.* Si l'on opère sur une solution, il y a lieu d'examiner l'action de l'ozone sur le dissolvant seul; celle-ci se traduira par une certaine acidité qui sera estimée comme plus haut et qu'il faudra défalquer de

¹⁾ Voir notamment *Harries*, Untersuchungen über das Ozon und seine Einwirkung auf org. Verbindungen, 1916, p. 32; *Rieche*, Alkylperoxyde und Ozonide, 1930.

²⁾ Un exposé détaillé sera donné dans la thèse de *A. Demolis*. L'appareil général est analogue à celui décrit dans les mémoires précédents cités plus haut.

³⁾ Comme dans les nombreuses recherches effectuées sur ce sujet dans ce Laboratoire; voir les recherches signalées plus haut sur l'ozonation des hydrocarbures non saturés et les mémoires précédents: *E. Briner, E. Patry et E. de Luzerna*, *Helv.* **7**, 62 (1924); *E. Briner, Th. Egger et H. Paillard*, *Helv.* **7**, 1018, (1924); *E. Briner, H. v. Tschärner et H. Paillard*, *Helv.* **8**, 406 (1925).

l'acidité totale trouvée dans l'ozonation proprement dite. Cette correction ne peut pas être négligeable lorsqu'on se sert de certains dissolvants tels que le tétrachlorure de carbone et surtout si la concentration d'ozone dépasse 3 à 4%.

c) *Correction due à la décomposition des corps organiques.* Faisant agir l'ozone sur les corps organiques, on doit toujours s'attendre à une certaine destruction de ces corps opérée par un processus de combustion. Celui-ci donne les produits d'oxydation relativement simples tels que l'acide carbonique, l'eau (qui sont les termes ultimes des combustions), l'aldéhyde et l'acide formiques, l'aldéhyde et l'acide acétiques, le glyoxal, etc. Cette destruction peut être plus spécialement marquée lorsqu'on emploie de l'ozone pas trop dilué¹⁾. L'acide carbonique, qui se forme toujours en plus ou moins grandes proportions, permet de se rendre compte de l'importance de cette destruction. Nous l'avons déterminée dans quelques-unes de nos opérations en faisant passer les gaz, à leur sortie du ballon-laboratoire, dans des flacons absorbeurs renfermant de la baryte; le carbonate de baryum est titré ensuite au moyen de l'acide chlorhydrique. Par des essais comparatifs faits sur le dissolvant pur et sur la solution, on établira la part qui revient au dissolvant ou au corps dissous dans l'acide carbonique produit. Ainsi, dans un essai effectué au moyen d'oxygène renfermant 3,6% d'ozone, circulant au débit de 10 litres-heure dans une solution de 4 gr. d'aldéhyde benzoïque dans 20 cm³ d'hexane, on a trouvé 0,15 gr. d'acide carbonique dégagé pendant une heure, le dissolvant n'étant pas attaqué d'une façon appréciable. Par rapport à l'acide benzoïque produit dans le même temps, 4,3 gr., la correction due à la destruction est donc relativement faible. Elle doit être encore plus faible lorsqu'on emploie de l'ozone plus dilué. Comme ce sont les essais effectués avec l'ozone dilué qui ont fourni les résultats les plus intéressants, nous n'avons pas cru devoir tenir compte de la très faible quantité d'aldéhyde benzoïque décomposé.

Pour nous assurer que, en suivant la méthode décrite plus haut, nous ne commettons pas d'erreur notable, nous avons déterminé dans un essai l'acide benzoïque par gravimétrie, et nous avons trouvé une valeur concordant avec celle déduite par la méthode ordinaire. De plus, nous avons constaté que les corps tels que l'aldéhyde et l'acide formiques, l'aldéhyde et l'acide acétiques, le glyoxal, le phénol etc., qui peuvent se produire dans la destruction de l'aldéhyde sous l'action de l'ozone, ne se sont pas formés en quantités appréciables par les réactions colorimétriques caractéristiques, du moins dans nos essais effectués avec l'ozone dilué. Ainsi les faibles corrections relatives aux oxydations secondaires nous ont permis de négliger l'ozone consommé par ces oxydations²⁾.

Pour terminer cette revue des corrections à apporter aux chiffres que nous avons trouvés, il y aurait lieu de tenir compte, pour l'établissement du rendement d'oxydation, de la fixation de l'oxygène dans la formation de l'acide perbenzoïque³⁾. Mais, en raison de l'instabilité relative de ce corps, nous avons préféré, comme on l'a dit plus haut, le transformer par chauffage dans l'eau en acide benzoïque. Si la transformation en acide benzoïque a lieu par réaction avec l'aldéhyde, le calcul (selon notre méthode) de l'oxygène fixé est exact. Si la transformation a lieu avec perte d'oxygène, le rendement trouvé dans notre calcul sera inférieur au rendement réel. Du fait de ces diverses causes d'erreur, les rendements d'ozonation que nous indiquons représentent des valeurs minima.

¹⁾ C'est ainsi que *H. Rupe* et *H. Hirschmann* (Helv. **13**, 49 (1931)), opérant avec de l'ozone à 12 % sur l'acide benzoïque, ont constaté la formation de glyoxal, d'acide formique et d'acide oxalique.

²⁾ Il faut remarquer que l'ozone peut être décomposé en faibles proportions par son barbotage dans un liquide. Cette cause de perte de l'ozone, qui peut devenir importante si l'ozone est concentré (voir *Briner*, *Egger* et *Paillard*, loc. cit.), devient négligeable si l'ozone est dilué, si la quantité de liquide est faible et si l'on opère à froid comme nous l'avons fait.






³⁾ MM. *Fischer*, *Düll* et *Volz* ont tenu compte de ce mode de fixation dans l'établissement du bilan de l'oxydation.

Nous donnons ci-après les principaux résultats expérimentaux que nous avons obtenus jusqu'à présent; ils mettent en évidence l'influence exercée sur le phénomène par les divers facteurs agissants. Quelques autres résultats seront encore signalés plus loin à propos de la discussion du mécanisme du phénomène.

Les expériences se rapportent à une durée de 1 heure; le débit de l'oxygène ozoné est de 10 litres à l'heure. Les chiffres donnés dans les tableaux ci-dessous ont la signification suivante:

- Ligne (A): ozone fixé.
 „ (B): acide benzoïque calculé d'après l'ozone fixé.
 „ (C): acide benzoïque, corrigé de l'acidité due à l'attaque du dissolvant
 „ (D): acide benzoïque formé par autoxydation (sans O₃).
 „ (C-D): acide benzoïque dû à O₃.
 „ $\left(\frac{C-D}{B} \cdot 100\right)$: Rendement d'oxydation rapporté à l'oxygène de O₃¹⁾.

Tableau I.

nature du système	solution 4 gr.  dans 20 cm ³ CCl ₄	solution 4 gr.  dans 20 cm ³ hexane	solution 4 gr.  dans 20 cm ³ hexane	solution 4 gr.  dans 10 cm ³ hexane	essais sans dissolvant: 4 gr. 
conc. de O ₃	3,6%	3,6%	1,6%	1,6%	1,6%
(A)	0,3 gr.	0,18 gr.	0,01 gr.	0,03 gr.	0,01 gr.
(B)	2,2 gr.	1,37 gr.	0,076 gr.	0,23 gr.	0,076 gr.
(C)	2,94 gr.	4,2 gr.	3,38 gr.	2,68 gr.	1,26 gr.
(D)	0,054 gr.	0,525 gr.	0,522 gr.	0,52 gr.	0,64 gr.
C-D	2,88 gr.	3,67 gr.	2,86 gr.	2,17 gr.	0,62 gr.
$\left(\frac{C-D}{B}\right)100$	130%	268%	3760%	943%	815%






Comme on le voit, nos expériences, faites indépendamment de celles de MM. *Fischer, Düll* et *Volz*, aboutissent aux mêmes résultats sur le point essentiel: une action de l'ozone sur la participation de l'oxygène à l'oxydation, participation qui est démontrée par l'obtention de rendements d'oxydation supérieurs à 100%. Nous avons noté aussi l'influence exercée sur le rendement par la concentration de l'aldéhyde dans la solution; dans les limites des concentrations étudiées par nous, l'accroissement de la concentration est défavorable au rendement. Comparant les chiffres obtenus avec le tétra-

¹⁾ Dans leur mémoire, MM. *Fischer, Düll* et *Volz* représentent le rendement d'utilisation de l'ozone, qu'ils désignent du nom de coefficient d'oxydation, en l'exprimant par le nombre d'atomes d'oxygène fixé rapporté au nombre de molécules d'ozone consommé. Le coefficient d'oxydation 3 correspond ainsi à notre rendement 100%.

chlorure de carbone et avec l'hexane utilisés comme dissolvants, il faut conclure à une action assez marquée exercée par la nature du dissolvant, car les rendements dans le tétrachlorure sont notablement inférieurs; nous reviendrons sur ce point ultérieurement.

Mais nous avons trouvé comme résultat nouveau le rôle extrêmement important joué dans le phénomène par la concentration de l'ozone¹⁾. Ce rôle ressort de l'inspection du tableau II.

Tableau II.

nature du système	solution 4 gr.  CHO dans 20 cm ³ hexane	solution 4 gr.  CHO dans 20 cm ³ hexane	solution 4 gr.  CHO dans 20 cm ³ hexane	solution 4 gr.  CHO dans 20 cm ³ hexane	solution 4 gr.  CHO dans 20 cm ³ hexane
conc. de O ₃	8%	3,6%	2%	1,6%	0,9%
(A)	0,7 gr.	0,18 gr.	0,08 gr.	0,01 gr.	0,08 gr.
(B)	5,33 gr.	1,37 gr.	0,61 gr.	0,076 gr.	0,61 gr.
(C)	3,97 gr.	4,20 gr.	4,25 gr.	3,38 gr.	2,78 gr.
(D)	0,522 gr.	0,525 gr.	0,519 gr.	0,522 gr.	0,522 gr.
(C-D)	3,45 gr.	3,68 gr.	3,73 gr.	2,86 gr.	2,26 gr.
$\left(\frac{C-D}{B}\right) \cdot 100$	64,5%	268%	610%	3760%	370%

On voit qu'en abaissant la concentration de l'ozone, on obtient des rendements d'oxydation fortement augmentés. Mais ces rendements paraissent passer par un maximum très accentué (supérieur à 3000%) pour des concentrations d'ozone voisines de 1,6%. Dans cette région de concentration, les rendements ne peuvent pas être établis avec une très grande exactitude, car l'ozone consommé — et c'est là une caractéristique du phénomène — est en très petite quantité; l'oxydation est alors presque exclusivement due à la participation extraordinairement accrue de l'oxygène. Les rendements relatifs aux concentrations optima de l'ozone ne représentent donc qu'une première approximation, suffisante néanmoins pour marquer l'importance du phénomène. On se rendra compte de cette importance par le graphique ci-dessous (fig. 1) construit sur les valeurs du tableau II; on a porté en abscisses les concentrations de O₃ et en ordonnées les rendements d'oxydation rapportés à l'oxygène de l'ozone consommé.

¹⁾ MM. Fischer, Düll et Volz ont opéré avec l'ozone toujours à la même concentration 6%. Leur meilleur rendement est 230% (coefficient d'utilisation 8), obtenu dans le cas de l'ozonation de l'aldéhyde butyrique.

Mécanisme explicatif de la participation de l'oxygène due à la présence de l'ozone.

Cette participation étant de beaucoup supérieure à l'oxygène apporté par l'ozone, il n'y a plus de sens, sauf pour caractériser l'intensité du phénomène, à rapporter, comme nous l'avons fait et comme l'ont fait aussi MM. *Fischer, Düll* et *Volz*, le rendement

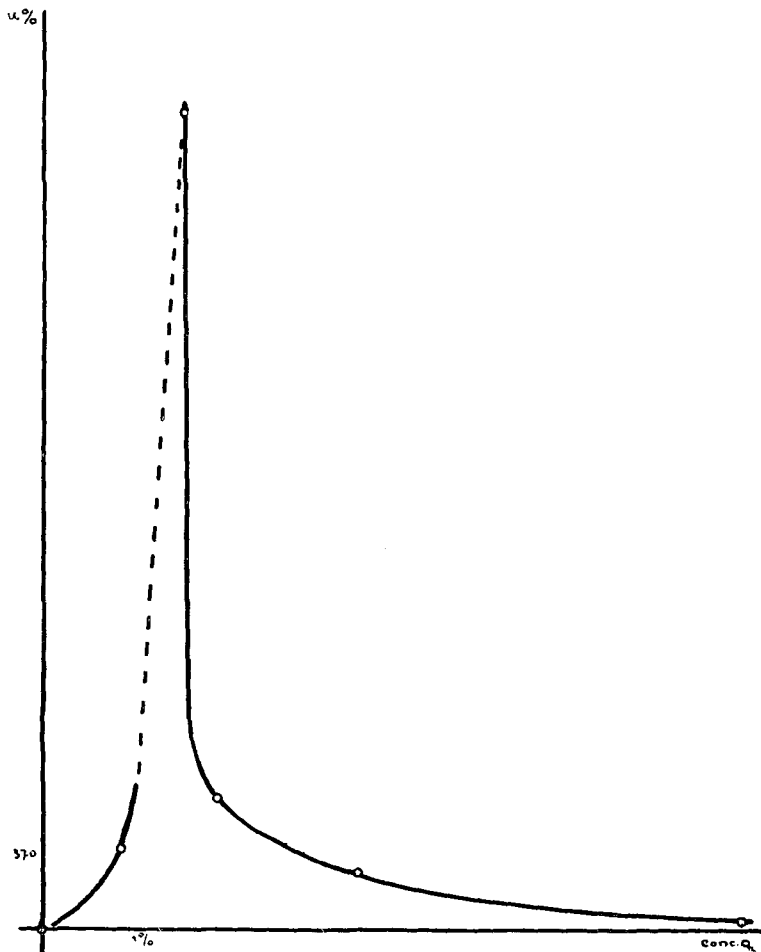


Fig. 1.

d'oxydation à l'ozone consommé. L'ozone, surtout s'il est mis en œuvre à l'état suffisamment dilué, est consommé en très faibles proportions; il doit donc être considéré comme un *catalyseur*, un *catalyseur d'oxydation* qui contribue à mobiliser des molécules d'oxygène qui, autrement, resteraient inactives. C'est en cela que le

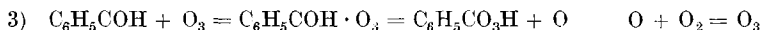
phénomène paraît intéressant et mérite d'être étudié de plus près au point de vue de son mécanisme.

On peut bien essayer de représenter par des équations chimiques plus ou moins motivées les réactions de l'ozone seul sur l'aldéhyde. Mais comme l'oxygène de l'ozone ne constitue qu'une très faible partie — à l'optimum que nous avons relevé, moins de la 30^e partie — de l'oxygène fixé, il faut porter l'attention principalement sur le mécanisme de mobilisation de l'oxygène par l'ozone; car cette mobilisation, surtout aux faibles concentrations d'ozone, devient le phénomène prépondérant.

MM. *Fischer, Düll et Volz* envisagent la fixation de l'ozone selon diverses réactions:

- 1) $2 \text{ C}_6\text{H}_5\text{COH} + \text{O}_3 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_3\text{H}$
- 2) $3 \text{ C}_6\text{H}_5\text{COH} + \text{O}_3 = 3 \text{ C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$

Pour expliquer la participation de l'oxygène provoquée par l'ozone, ils supposent qu'une molécule d'aldéhyde réagit avec une molécule d'ozone en donnant un ozonide instable; la décomposition de cet ozonide donne une molécule d'acide perbenzoïque et un atome d'oxygène, lequel réagit avec une molécule d'oxygène pour régénérer l'ozone:



A première vue, ce mécanisme explique d'une manière satisfaisante le rôle de catalyseur de l'ozone puisqu'il comporte une régénération de ce corps. Mais, sans l'exclure complètement, nous devons remarquer qu'il aboutit à la formation de l'acide perbenzoïque. Cet acide, qui est détruit par chauffage dans l'eau — c'est ainsi que nous l'avons éliminé pour le dosage — résiste assez bien à la décomposition à 0° et à la température ordinaire. C'est d'ailleurs un corps que l'on peut préparer au laboratoire. Or dans deux essais effectués, l'un avec l'oxygène seul, l'autre avec l'oxygène renfermant de l'ozone à la concentration 1,6 %, nous avons trouvé les chiffres suivants par l'analyse de l'oxygène actif (au moyen d'une solution d'iodure de potassium refroidie).

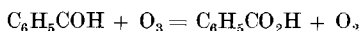
Avec l'oxygène seul:

Acide benzoïque total (acide benzoïque + acide perbenzoïque compté en acide benzoïque)	0,52
Acide perbenzoïque.	0,07
L'acide perbenzoïque ne représente que la 7 ^{ème} partie de l'acide benzoïque total	

Avec l'oxygène ozoné:

Acide benzoïque total (acide benzoïque + acide perbenzoïque compté en acide benzoïque)	3,4
Acide perbenzoïque.	0,2
L'acide perbenzoïque ne représente que la 16 ^{ème} partie de l'acide benzoïque total.	

Si l'acide benzoïque trouvé après l'ozonation provient de l'acide perbenzoïque, il faut admettre que cet acide s'est transformé très rapidement en acide benzoïque par un processus qui reste à établir. Il y aurait lieu peut-être d'examiner à ce point de vue la réaction de l'acide perbenzoïque sur l'aldéhyde benzoïque, dont MM. *Fischer*, *Düll* et *Volz* disent¹⁾ qu'elle n'élucide pas complètement le déficit en acide perbenzoïque; car ces auteurs qui, dans leurs essais, ont trouvé beaucoup plus d'acide perbenzoïque que nous, probablement parce qu'ils ont opéré toujours avec un ozone plus concentré (6%), ont remarqué que les proportions d'acide perbenzoïque trouvées étaient trop faibles pour satisfaire à l'équation chimique (1) citée plus haut. De ce fait, ils ont été amenés à envisager la réaction (2). Mais celle-ci ne peut expliquer la formation d'acide benzoïque avec un rendement d'oxydation supérieur à 100% puisque c'est précisément cette réaction qui a été admise pour le rendement 100% d'oxydation au moyen de l'ozone. Au surplus, la recherche d'une équation chimique représentant une utilisation directe de l'ozone perd de son importance puisque le phénomène principal est la participation de l'oxygène. Il est bien possible, par exemple, qu'une réaction de fixation de l'ozone moins favorable que l'équation (2), par exemple la réaction:



soit plus active pour déterminer la participation de l'oxygène.

L'activation de l'oxygène jouant le rôle principal dans le phénomène, il nous paraît utile de rappeler ici, sans prétendre qu'elle en fournisse une explication complète, la théorie des molécules actives. Celle-ci a été invoquée par les physico-chimistes pour l'interprétation du mécanisme des réactions chimiques en général et de l'autoxydation en particulier. C'est aussi sur la théorie des molécules actives que se sont appuyés *Moureu* et *Dufraisse* dans leurs nombreux et beaux travaux sur l'autoxydation²⁾.

Selon cette théorie, dont nous rappelons brièvement le principe, un système réactionnel est formé de molécules à des niveaux énergétiques différents; seules les molécules dépassant un certain niveau — ce sont les molécules actives — sont susceptibles de réagir. D'autre part, les molécules actives A' sont en équilibre avec les molécules normales A , selon le processus $A \rightleftharpoons A'$; elles se régénèrent donc constamment à partir de A . Mais cette régénération exige l'emprunt d'une certaine énergie (complément critique, chaleur d'activation) qui est nécessaire pour porter les molécules au niveau réactionnel. Cette énergie est prise au système lui-même, c'est-à-dire aussi, en plus ou moins grande partie, à l'énergie dégagée par la réaction.

¹⁾ loc. cit. p. 88.

²⁾ Voir leur magistral exposé sur ce sujet dans « Structure et Activation chimiques ». Rapports et Discussions du 2ème Conseil de Chimie Solvay, Paris 1926.

Envisageant le cas particulier de l'autoxydation, qui comporte toujours un grand excès de molécules d'oxygène, on est bien obligé d'admettre ces différences d'activation, car le phénomène serait ou instantané ou inexistant si toutes les molécules d'oxygène étaient dans le même état. Dans cette conception, la réaction primaire d'autoxydation proprement dite (sans ozone) aurait lieu entre les molécules actives d'aldéhyde benzoïque et d'oxygène; elle donnerait un peroxyde primaire très instable ou une molécule active d'une autre nature (par exemple un peroxyde activé)¹). Ensuite selon le mécanisme des réactions par chaînes, l'énergie dégagée par la réaction ne serait pas dissipée sous forme d'énergie cinétique, mais servirait à activer d'autres molécules²).

Sans préciser maintenant la chaîne de réactions³) qui, partant de l'aldéhyde benzoïque, de l'oxygène et de l'ozone, aboutissent à l'acide benzoïque — nous espérons pouvoir apporter des données sur ce point à la suite de nos essais en cours — il convient de rechercher comment l'action de l'ozone pourrait agir sur la chaleur d'activation, puisque l'activation de l'oxygène est le phénomène prépondérant. La chaleur d'activation est, comme on le sait, empruntée au système réactionnel, c'est-à-dire, selon le mécanisme rappelé plus haut, à l'énergie libérée par les réactions entre les molécules actives. Or, de par son endothermicité, la molécule d'ozone est détentrice d'un supplément d'énergie, dont la libération pourrait contribuer à favoriser l'activation des molécules d'oxygène. Bien que la chaleur d'activation et la chaleur de réaction soient deux quantités tout à fait distinctes, on peut se faire une idée du supplément d'énergie apporté par l'ozone en considérant les chaleurs dégagées par l'oxydation de l'aldéhyde en acide benzoïque opérée avec l'oxygène: 70 Cal., et avec l'ozone: 80 Cal.

Nous n'insistons pas davantage pour le moment sur ce sujet, car notre but était surtout de mentionner, à propos du phénomène étudié ici, la théorie de l'activation, pour montrer qu'elle peut être prise comme base de discussion. Cette théorie a rendu de grands services dans l'étude de l'autoxydation. Elle a été prise comme guide par *Moureu, Dufraisse* et leurs collaborateurs dans leurs recherches sur les anti-oxygènes⁴). En liaison avec les actions anti-

¹) C'est ainsi que concluent notamment deux auteurs, *Jorissen et van der Beek* (R. **49**, 138 (1931) auxquels on doit plusieurs séries de recherches sur l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque. *Bodenstein* invoque aussi un mécanisme semblable dans des recherches récentes sur l'oxydation de l'aldéhyde acétique (Sitzgsber. Preuss. Akad. **1931**, Z. physikal. Ch. [B] **12**, 151 (1931).

²) Sur le mécanisme des réactions par chaîne, voir notamment *Bodenstein*, Z. El. Ch. **31**, 343 (1925).

³) Ces chaînes peuvent être relativement compliquées, voir par ex., celle relative à l'oxydation de l'aldéhyde acétique étudiée par *Bodenstein*, loc. cit.

⁴) loc. cit.

oxygènes et en attendant les résultats de nos expériences en cours sur ce sujet, on peut penser que les rendements relativement inférieurs observés dans le tétrachlorure de carbone, utilisé comme dissolvant, sont dus aux propriétés nettement anti-oxygènes de ce corps¹). Dans la conception de *Moureu* et *Dujraisse*, l'ozone devrait être considéré comme un pro-oxygène.

Quel que soit son mécanisme explicatif, nous devons souligner ici le caractère assez général du rôle de l'ozone comme catalyseur d'oxydation; car nous avons reconnu une action de ce genre dans l'oxydation de l'acide sulfureux en présence de l'ozone²). D'autre part, MM. *Fischer*, *Düll* et *Volz* indiquent un phénomène de même nature, mais beaucoup moins accusé, dans l'ozonation d'un corps à double liaison, le cyclohexène³).

Ce rôle de catalyseur de l'ozone, qui se manifeste surtout à de très faibles concentrations, pourrait expliquer aussi certains phénomènes où l'ozone exerce un effet tout à fait disproportionné avec les quantités de ce corps en présence⁴).

Du point de vue de l'utilisation de l'ozone comme agent d'oxydation, on peut dire que son action favorisant la participation de l'oxygène (dans lequel il est toujours dilué) ne pourra que contribuer à augmenter les rendements réalisés dans l'emploi de l'ozone.

RÉSUMÉ.

Nos recherches sur l'ozonation de l'aldéhyde benzoïque ont mis en évidence une action très marquée de l'ozone sur la participation de l'oxygène à l'oxydation.

Cette action varie avec la nature du dissolvant, la concentration de l'aldéhyde et surtout avec la concentration de l'ozone. Cette dernière joue un rôle particulièrement marqué; elle accuse une valeur optima (environ 1,6 %) pour laquelle la quantité d'oxygène fixé due à l'ozone est plus de 30 fois supérieure à l'ozone consommé.

Le mécanisme du phénomène est discuté en tenant compte de la théorie des molécules actives.

Laboratoire de Chimie technique et théorique
de l'Université de Genève, Mai 1931.

¹) *Dujraisse* et *Horelois*, C. r., **192**, 564 (1931). Sur le mécanisme de l'action anti-oxygène, voir aussi *Christiansen*, J. Phys. Chem., **28**, 145 (1924); *F. Perrin*, C. r. **184**, 1121 (1927).

²) Voir mémoire suivant.

³) loc. cit., p. 85.

⁴) Notamment son action sur certains corps organiques tels que le caoutchouc.

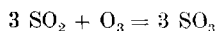
Sur l'ozonation de l'acide et de l'anhydride sulfureux. Action de l'ozone sur la participation de l'oxygène à l'oxydation

par E. Briner, S. Nicolet et H. Paillard.

(1. VI. 31.)

Les résultats obtenus dans l'ozonation de l'aldéhyde benzoïque¹⁾ nous ont conduits à examiner si une action de l'ozone sur la participation de l'oxygène à l'oxydation, semblable à celle observée dans cette étude, se manifeste aussi dans l'ozonation de l'acide et de l'anhydride sulfureux. Dans la suite on verra qu'il en est bien ainsi, tout au moins dans l'ozonation de l'acide sulfureux.

L'action de l'ozone sur les combinaisons du soufre a fait l'objet de diverses publications²⁾. Nous retiendrons ici spécialement celles de *Riesenfeld* et de ses collaborateurs³⁾. Dans le brevet cité ici *Riesenfeld* indique que, au-dessus de 46°, l'ozone réagit quantitativement sur l'anhydride sulfureux selon l'équation:



Dans ces conditions la molécule d'ozone réagirait par ses 3 atomes; son coefficient d'oxydation serait alors de 3, ce qui correspond, selon notre notation, à un rendement d'oxydation de 100% pour l'oxygène contenu dans l'ozone.

Dans un mémoire ultérieur *Riesenfeld* et *Egidius* étudient les réactions de l'ozone sur les sulfures, les polysulfures, les hyposulfites, les sulfites et bisulfites; l'ozone utilisé dans ces réactions titrait 4,5 à 5%; il circulait dans les solutions au débit de 5 l/h. Le coefficient d'utilisation a été généralement compris entre 2 et 3, valeurs sur lesquelles les auteurs se sont basés pour interpréter le mécanisme de l'ozonation. Dans un seul cas, celui des solutions de bisulfite, des coefficients d'utilisation supérieurs à 3 (3,4 env.) ont été enregistrés par *Riesenfeld* et *Egidius* qui les ont naturellement établis, défalcation faite de l'autoxydation. Les auteurs n'envisagent pas une participation de l'oxygène dans l'autoxydation, car ils cherchent précisément à éliminer l'autoxydation par addition d'alcool au système.

Ils essayent d'expliquer l'anomalie par la formation d'un corps intermédiaire qui absorberait l'oxygène plus vite que le bisulfite.

¹⁾ Voir mémoire précédent.

²⁾ Voir *Gmelin-Kraut* et *Abegg*.

³⁾ D. R. P. 229 274 (1911); *Riesenfeld* et *Borchers*: Diss. de *Borchers*, Freiburg i. Br. (1911); *Riesenfeld* et *Egidius*, Z. anorg. Ch. **85**, 217 (1914).

Il sera démontré plus loin que dans les solutions d'acide sulfureux et par conséquent de sulfite, mises en présence d'oxygène ozoné, des phénomènes du même ordre que ceux reconnus dans le cas de l'ozonation de l'aldéhyde se produisent, soit une participation de l'oxygène à l'oxydation, participation due à l'action de l'ozone.

Dans l'ozonation de l'anhydride sulfureux, nous avons observé que la formation de l'anhydride sulfurique était beaucoup plus difficile que ne le laissait prévoir le travail de *Riesenfeld*. D'ailleurs la méthode d'analyse de l'ozone utilisé pratiquée par cet auteur comporte une cause d'erreur qui provient précisément de l'entrée en jeu d'un phénomène d'autoxydation accéléré par l'ozone.

Ozonation de l'acide sulfureux.

Méthode de travail et appareils: L'appareil est représenté schématiquement fig. 1. L'oxygène industriel pur provenant d'un tube passe successivement dans un laveur à acide sulfurique, dans un anémomètre qui mesure son débit et dans un tube à pentoxyde de phosphore pour le dessécher; il arrive ensuite dans l'appareil producteur d'ozone. Celui-ci comprend deux effluveurs (type *Siemens-Berthelot*); de là l'oxygène se rend dans le tube laboratoire où il rencontre l'anhydride sulfureux. Ce dernier est produit par évaporation de SO_2 liquide contenu dans une ampoule refroidie dans la glace; son débit est mesuré par un anémomètre; il est desséché aussi sur du pentoxyde de phosphore avant d'arriver dans le tube laboratoire.

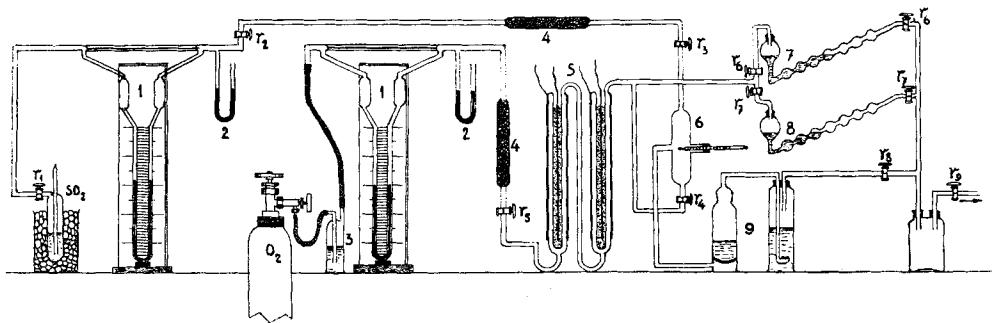


fig. 1.

- 1) anémomètres. 2) manomètres. 3) laveur à H_2SO_4 . 4) tubes à P_2O_5 . 5) effluveur.
6) tube laboratoire. 7) barboteur NaHSO_3 . 8) barboteur KI . 9) absorbeurs.

Les deux gaz (SO_2 et O_2 ozoné) mélangés dans les proportions voulues circulent dans le tube-laboratoire, puis se rendent dans des absorbeurs remplis d'eau. Dans ces flacons, l'absorption est améliorée par des plaques de verre fritté d'Jéna qui brisent les bulles. Pour le dosage de l'ozone on dirige l'oxygène ozoné dans un absorbeur à boules contenant une solution d'iodure de potassium. Pendant le réglage des débits on fait passer les gaz renfermant de l'ozone dans un absorbeur à bisulfite dans lequel l'ozone est détruit.

Manipulation: Pour chaque débit de SO_2 , nous avons fait un essai « à blanc » avec de l'oxygène exempt d'ozone afin de déterminer le coefficient d'autoxydation de l'acide sulfureux. Pour cela on ouvre les robinets r_2 , r_3 , r_4 et r_5 , puis on fait passer l'oxygène et en ouvrant r_1 le gaz sulfureux; r_6 et r_7 sont fermés pendant cette opération. En même temps on aspire à la trompe de telle sorte que les manomètres n'indiquent ni surpression ni dépression.

Après une heure, qui est la durée de l'opération d'ozonation proprement dite, on coupe les gaz, transvase le contenu des absorbeurs à plaque frittée dans un verre à précipiter et on précipite l'acide sulfurique formé, sous forme de sel de baryum; l'acide ainsi dosé est compté en SO_3 .

L'essai à blanc terminé, on passe au titrage de l'ozone dans l'oxygène. r_1 , r_2 , r_3 , r_4 et r_7 sont fermés, r_5 et r_6 sont ouverts. On fait passer l'oxygène et règle son débit; puis on met en marche les effluveurs. En fermant les robinets r_6 et en ouvrant r_7 , on dirige l'oxygène ozoné pendant 5 minutes dans l'absorbeur à KI et l'on dose l'ozone par la méthode habituelle.

Ozonation de l'acide sulfureux: Par la manœuvre des robinets on fait passer pendant 1 heure, le gaz sulfureux et l'oxygène ozoné dans le tube-laboratoire, puis dans les absorbeurs; ensuite on procède à l'analyse de l'acide sulfurique.

Calcul du rendement de l'oxydation: Nous adopterons le mode de calcul indiqué dans le mémoire précédent sur l'ozonation de l'aldéhyde benzoïque. Pour évaluer le rôle de l'ozone, nous considérerons comme rendement 100% l'utilisation de O_3 à raison d'une molécule pour 3 SO_2 . C'est en effet le rendement maximum que l'on puisse atteindre dans une réaction entre SO_2 et O_3 en proportions stoechiométriques¹⁾.

Pour établir ce rendement il faut défalquer de SO_3 total, SO_3 résultant de l'autoxydation donné par l'essai «à blanc»; la différence (désignée par A dans le tableau) rapportée à SO_3 calculé (B) selon l'équation citée plus haut fournit ce rendement (exprimé en %, il est donné par $\frac{A \cdot 100}{B}$).

Pour ce calcul, on a admis que pas d'autres produits d'oxydation que l'acide sulfurique ne se sont formés. Si des acides de degrés d'oxydation intermédiaires, mais ne donnant pas de précipité avec le chlorure de baryum²⁾ se sont produits, le rendement évalué comme il est indiqué plus haut serait inférieur au rendement réel. Pour les acides à degrés d'oxydation supérieurs, ou bien ils précipitent avec le chlorure de baryum et la calcination de leurs sels de baryum donne du sulfate de baryum, ou bien ils échappent à la précipitation. Dans les deux cas l'erreur commise conduit à une diminution du rendement. Une autre cause d'erreur dans le même sens est due à la disparition de SO_3 dans les gaz. On sait combien il est difficile d'absorber ce corps dans les solutions aqueuses. Or nous avons constaté la formation de brouillards qui pourraient contenir un peu de SO_3 et qui circulent sans être retenus par les absorbeurs. De plus des traces de SO_3 se sont condensées contre les parois du tube-laboratoire.

Enfin nous avons compté l'ozone contenu dans l'oxygène comme ayant entièrement réagi; l'acide sulfureux étant toujours en grand excès, cette supposition était admissible. Cependant de petites quantités d'ozone peuvent échapper; pour nous assurer de ce point, nous avons fait passer au cours d'un essai spécial, les gaz, après leur traversée des absorbeurs, dans une ampoule plongée dans l'air liquide. Ainsi SO_2 et O_3 sont condensés complètement. Après réchauffement graduel, nous avons constaté que le SO_2 liquide était légèrement teinté en bleu; il renferme donc une très petite quantité d'ozone impossible à doser. Nous reviendrons d'ailleurs plus loin sur les difficultés de dosage de l'ozone en présence de SO_2 . En définitive, du fait de ces diverses causes d'erreur le rendement réel doit être supérieur, de peu pensons-nous, au rendement déterminé.

Les résultats trouvés sont consignés dans le tableau ci-dessous. Nous noterons ici pour y revenir plus loin que le mélange des gaz dans le tube laboratoire n'a provoqué qu'une très faible élévation de température.

¹⁾ *Riesenfeld* dit avoir atteint ce rendement dans la réaction entre SO_2 et O_3 .

²⁾ *Riesenfeld* et *Egidius* citent notamment la formation d'un peu de dithionate dans l'ozonation du sulfite.

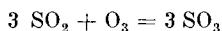
Tableau.

SO ₂ débit en l/h	O ₂ débit en l/h	% O ₃ dans l'O ₂ en volume	O ₃ débit en gr./h	gr. SO ₃ total	gr. SO ₃ corrigé A	gr. SO ₃ théorique B	Rendement de l'oxydat. A · 100 B
0,35	5	—	—	0,35	—	—	—
0,35	5	0,7	0,073	0,60	0,25	0,37	70
0,35	5	1,1	0,120	0,74	0,39	0,60	65
1,20	5	—	—	0,63	—	—	—
1,20	5	0,6	0,069	1,24	0,61	0,35	177
1,20	5	1,0	0,104	1,64	1,01	0,52	194
1,20	5	1,2	0,126	1,43	0,80	0,63	127
1,20	5	3,3	0,354	2,61	1,98	1,77	112

Dans la série avec faible teneur en anhydride sulfureux, les rendements d'oxydation sont inférieurs à 100 %, mais pour la série à teneur plus élevée en anhydride sulfureux, les rendements de l'oxydation dépassent tous ce chiffre, ce qui prouve une action de l'ozone sur la participation de l'oxygène¹). Comme nous l'avons observé dans l'ozonation de l'aldéhyde benzoïque, cette action de l'ozone est fortement influencée par sa concentration. Nous avons reconnu une concentration optimum (environ 1 % de O₃), pour laquelle le rendement d'oxydation est voisin de 200 %. Cette influence particulièrement marquée de la concentration de l'ozone est mise en lumière par le graphique de la figure 2; on a porté en abscisses les concentrations de l'ozone et en ordonnées le rendements de l'oxydation définis ci-dessus.

Mécanisme de la réaction.

Comme on l'a exposé à propos de l'ozonation de l'aldéhyde benzoïque, les rendements d'ozonation rapportés à l'ozone consommé, perdent toute signification stoechiométrique dès qu'ils dépassent 100 %. C'est alors le phénomène d'autoxydation, catalysé par l'ozone, qui joue le rôle prépondérant. Dès lors la réaction de fixation directe de l'ozone n'est pas forcément celle qui correspond au maximum d'ozone fixé, soit la réaction



déjà citée plus haut. Une autre réaction pourrait être envisagée qui exercerait une influence plus favorable sur l'activation de l'oxygène.

Ainsi que nous l'avons suggéré dans notre étude précédente, il y aurait lieu de considérer, ici aussi, la théorie des molécules

¹) Une action semblable doit sans doute se produire dans l'ozonation des sulfites: des essais actuellement en cours nous renseigneront sur ce sujet.

actives¹⁾. Plusieurs auteurs²⁾ ont d'ailleurs admis que l'autoxydation du sulfite avait lieu selon une réaction par chaîne. Par analogie on peut considérer que l'énergie dégagée par la réaction entre les molécules actives d'oxygène et d'acide sulfureux est transférée sous forme de chaleur d'activation à d'autres molécules.

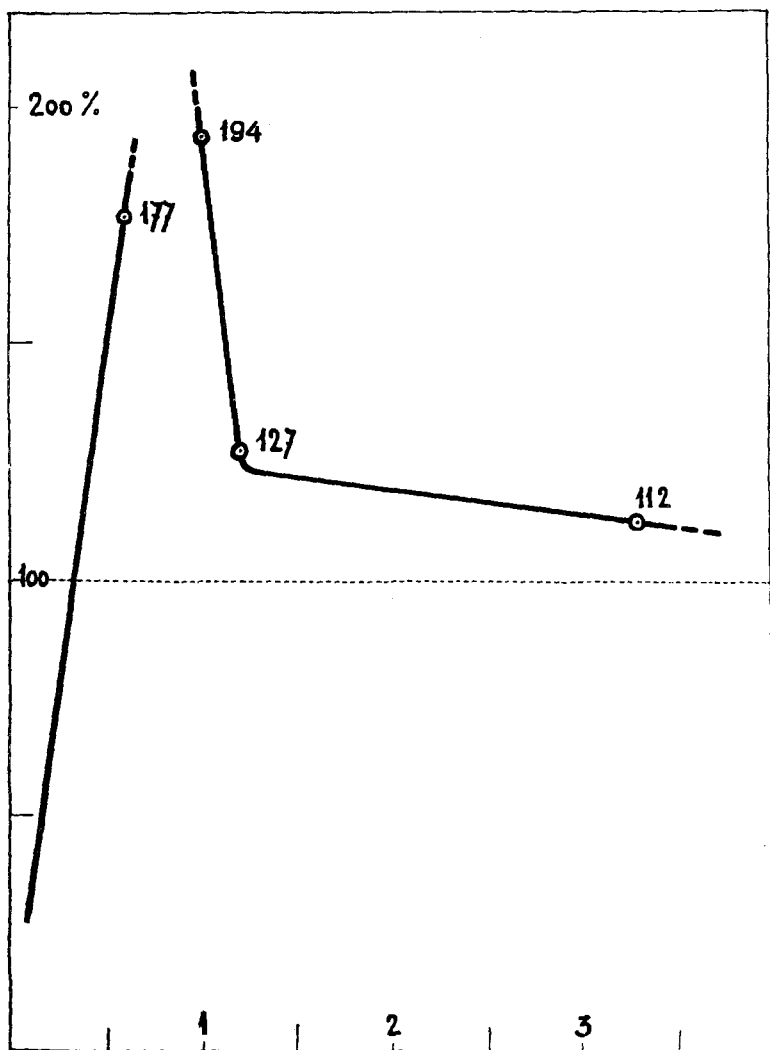


fig. 2.

Sans vouloir préciser encore la chaîne de réactions qui part de SO_3H_2 , O_2 et O_3 pour aboutir à H_2SO_4 , il est permis de supposer

¹⁾ Nous renvoyons à ce qui a été dit sur ce point dans notre mémoire précédent.

²⁾ Notamment Bäckström, Am. Soc. **49**, 1460 (1927).

que le supplément d'énergie, détenu par les molécules d'ozone, du fait de leur endothermicité, pourrait être à l'origine d'un accroissement d'énergie mis à la disposition pour l'activation¹⁾.

Ozonation de l'anhydride sulfureux.

Nous avons repris l'étude de la réaction de l'ozone sur l'anhydride sulfureux, en l'absence d'eau; celle-ci, selon *Riesenfeld*, se produit quantitativement aux températures inférieures à 46° d'après l'équation donnée plus haut.

Pour récupérer l'anhydride sulfurique formé, sans avoir recours à l'absorption par l'eau, nous nous sommes servis du froid. L'appareil a été modifié selon la fig. 3. Après

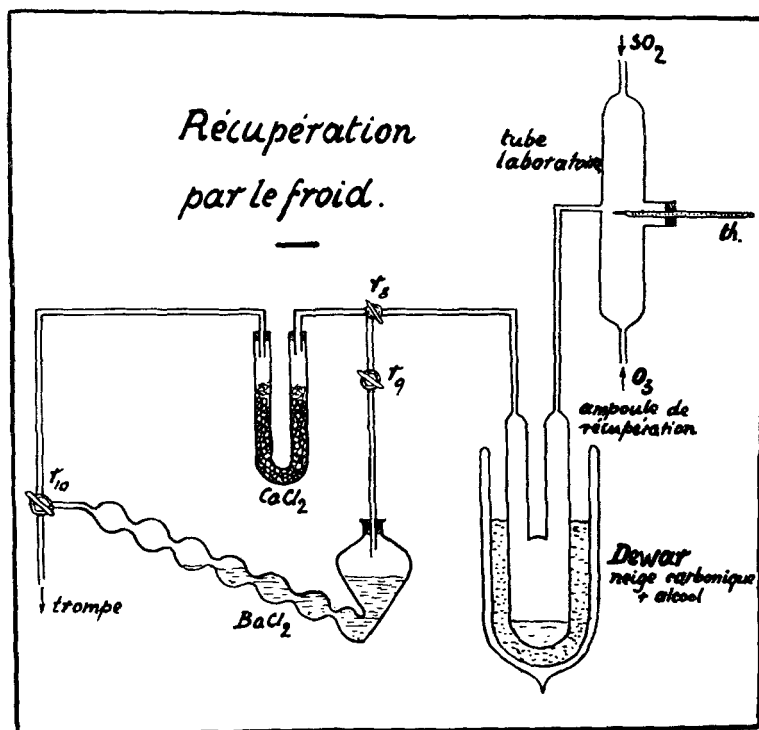


fig. 3.

leur sortie du tube-laboratoire, les gaz circulent dans une ampoule refroidie dans le mélange neige carbonique-alcool. L'anhydride sulfurique et la majeure partie de l'anhydride sulfureux s'y condensent. L'ozonation a été conduite comme précédemment dans les conditions suivantes:

SO_2 : débit 2 l/h O_2 : 5 l/h O_3 : 0,5%.

¹⁾ Sans établir de relations directes entre la chaleur de réaction et la chaleur d'activation qui sont des quantités bien distinctes, on peut comme on l'a fait dans l'étude précédente se faire une idée de ce supplément d'énergie en comparant la chaleur d'oxydation de SO_2 en SO_3 , cette oxydation étant opérée par O_2 : 23 Cal. et par O_3 : 34 Cal.

Nous n'avons noté qu'une très faible élévation de température dans le tube-laboratoire. Cette élévation peut d'ailleurs n'être due qu'à l'échauffement des gaz par l'effluvation.

Après l'opération, on maintient dans l'appareil un faible courant d'anhydride sulfureux, ce qui évite l'autoxydation ultérieure, et l'on évapore le SO_2 liquéfié, lequel doit entraîner l'anhydride sulfurique qui a pu se former. Les gaz sont dirigés dans une solution de chlorure de baryum acidulée contenue dans un absorbeur à boules; le sulfate de baryum précipité ne correspond qu'à une quantité de SO_3 de l'ordre de 0,01 gr.¹).

Il faut conclure de cet essai que la réaction entre l'anhydride sulfureux et l'ozone se produit extrêmement lentement. On pouvait d'ailleurs s'en douter par la très faible élévation de température constatée dans le tube-laboratoire. Une formation notable d'anhydride sulfurique eût été accompagnée d'un dégagement de chaleur très appréciable, vu la tonalité thermique élevée de la réaction (34 Cal.). Cette quantité très faible d'anhydride sulfurique est insuffisante pour qu'on puisse évaluer un rendement d'ozonation.

Ce résultat est en contradiction avec l'indication donnée par *Riesenfeld* selon laquelle SO_2 et O_3 réagissent facilement pour donner l'anhydride sulfurique. L'origine du résultat favorable signalé par cet auteur nous paraît être dans une cause d'erreur qui a dû se produire dans la méthode d'analyse pratiquée par lui, cause d'erreur due précisément à une autoxydation accélérée par O_3 . En vue de reconnaître la formation de SO_3 , *Riesenfeld* analyse le mélange contenant SO_2 , O_2 et O_3 en le mettant en présence d'une solution aqueuse iodure de potassium; mais dès qu'il se trouve en contact avec l'eau SO_2 donne SO_3H_2 et selon nos constatations, ce corps, en présence de O_3 et de O_2 , fournit SO_3 avec des rendements accrus par l'autoxydation catalysée par O_3 . Il n'est donc pas possible, par une méthode de ce genre, de doser la quantité de SO_3 formée par réaction directe entre SO_2 et O_3 à l'état gazeux. Le procédé que nous avons utilisé, fondé sur la condensation par le froid, échappe à cette cause d'erreur; il ne nous a permis de déceler que des traces de SO_3 .

RÉSUMÉ

L'ozonation de l'acide sulfureux nous a donné des rendements d'oxydation, calculés d'après l'ozone consommé, supérieurs à 100%; ce résultat démontre une action de l'ozone sur la participation de l'oxygène à l'oxydation.

Cette action de l'ozone est fortement influencée par la concentration de ce gaz. A la concentration optimum (1% environ), le rendement d'oxydation est de près de 200%.

Un mécanisme explicatif de cette action est discuté sur la base de la théorie des molécules actives.

En l'absence d'eau, l'anhydride sulfureux et l'ozone ne réagissent que très lentement.

Laboratoire de Chimie technique et théorique de
l'Université de Genève, Mai 1931.

¹) Nous avons déjà dit que nous n'avons trouvé dans le tube-laboratoire que des traces de SO_3 . Des traces de ce corps ont été aussi constatées contre les parois de l'ampoule de condensation.

Polyterpenoide IV ¹⁾. Zur Kenntnis der Elemisäure

von L. Ruzicka, J. R. Hosking und A. Wick.

(1. VI. 31.)

Zur Kennzeichnung der Polyterpenoide.

Zahlreiche Untersuchungen zeigten, dass eine ganze Reihe verschiedenartiger Naturverbindungen mit den Polyterpenen in einem engen Zusammenhange stehen. Es handelt sich dabei in den meisten Fällen um Körper, bei denen die Anzahl der Kohlenstoffatome nur wenig von 30 abweicht, die also danach den Triterpenen nahestehen. Zu diesen Körperklassen gehören neben den Sterinen und Gallensäuren die Sapogenine und dann eine Reihe von Verbindungen, die in der Natur nicht wie letztere als Glykoside, sondern in freier Form vorkommen, und die man bisher teilweise als Harzsäuren bezeichnete. Der Eine von uns konnte zusammen mit A. G. van Veen²⁾ zeigen, dass sich in dieser Gruppe zwei Unterabteilungen unterscheiden lassen. Die Vertreter der einen Untergruppe, die die meisten Sapogenine und Triterpenverbindungen umfasst, liefern, bei der Dehydrierung mit Selen ein Trimethyl-naphtalin, das Sapotalin, wofür inzwischen die Konstitution des 1,2,7-Trimethylnaphtalins bewiesen werden konnte³⁾. Die andere Untergruppe gibt bei der gleichen Dehydrierungsmethode keinen Naphtalinkohlenwasserstoff und umfasst die Sterine, Gallensäuren und gewisse Sapogenine, wie z. B. die aus den Herzgiften gewonnenen. Es ist durchaus möglich und sogar wahrscheinlich, dass diese beiden Untergruppen wenigstens teilweise ein ähnliches Kohlenstoffgerüst aufweisen werden. Diese Ähnlichkeit wird man vorläufig auf die Zerlegbarkeit eines Teiles des Kohlenstoffskeletts in Isopren- bzw. Isopentangerüste zurückführen dürfen.

Über die Elemisäure.

Wir haben die Untersuchung dieser Harzsäure in Angriff genommen, um zu sehen, ob sie nicht auch zur ersten Untergruppe der Polyterpenoide gehört. Die Kenntnis der Konstitution der Elemisäure ist auch noch von einem anderen Gesichtspunkte aus von Bedeutung, da sie in einem Pflanzenmaterial, dem Manila-Elmiharz, vorkommt, das neben Monoterpenen (Dipenten und

¹⁾ Vgl. die früheren Abhandlungen des gleichen Gebietes, I. *Helv.* **10**, 920 (1927); II. *R.* **48**, 1018 (1929) und III. *Z. physiol. Ch.* **184**, 69 (1929).

²⁾ Vgl. Abhandlung III.

³⁾ Vgl. spätere Mitteilungen. Inzwischen wurden bei der Dehydrierung solcher Naturstoffe neben Sapotalin noch andere Kohlenwasserstoffe beobachtet.

α -Phellandren) auch eine Sesquiterpenverbindung $C_{15}H_{25}O$ (Elemol) und zwei Triterpenalkohole der Formel $C_{30}H_{50}O$, das α - und das β -Amyrin, enthält. Es war besonders naheliegend, zu vermuten, dass die Elemisäure mit den Amyrinen in näherer Beziehung stehen könnte, da ihr nach den Untersuchungen von *Lieb* und *Schwarzl*¹⁾ die Formel $C_{27}H_{42}O_3$ zukommt.

Wir haben die in der Literatur beschriebene Isolierungsmethode dieser Harzsäure etwas vereinfacht und konnten die Formel von *Lieb* und *Schwarzl* bestätigen. Die Dehydrierung mit Selen nach *Diels* lieferte in der Tat, wie bei den Amyrinen, Sapotalin, das über das Pikrat und Styphnat identifiziert wurde. Daneben waren noch andere Dehydrierungsprodukte entstanden, wovon besonders ein bei 136° schmelzender und bei etwa 350° siedender Kohlenwasserstoff der ungefähren Zusammensetzung C_nH_n erwähnt sei.

Wir beobachteten früher²⁾ bei der Bestimmung der Molekularrefraktion der aus beiden Amyrinen durch Wasserabspaltung gewonnenen Kohlenwasserstoffe Werte, die auf das Vorhandensein von 4 Ringen und 2 Doppelbindungen hindeuten. Letztere sind sehr reaktionsträge und waren bisher der katalytischen Hydrierung nicht zugänglich. Es war daher wünschenswert, das Verhalten der Elemisäure in dieser Beziehung kennen zu lernen. *K. H. Bauer*³⁾ beschrieb eine durch katalytische Hydrierung der Elemisäure (Smp. 216°) in Gegenwart von Palladium-Kieselgur in alkoholischer Lösung gewonnene Dihydrosäure vom Smp. 238°, deren Analysenwerte jedoch sehr schlecht stimmten. Wir haben die katalytische Hydrierung in Gegenwart von Platinoxid in Eisessig oder Essigesterlösung wiederholt. Dabei entsteht ein Gemisch von Dihydrosäuren, woraus sich durch oftmaliges Umkrystallisieren ein bei 246 bis 247° schmelzendes Produkt gewinnen liess. Die Analysen desselben, wie auch tiefer schmelzender Präparate stimmten scharf für die Dihydrosäure. Bemerkenswert ist, dass auch die reinsten Präparate der Dihydrosäure, wie die Elemisäure selbst, mit Tetranitromethan eine deutliche Gelbfärbung geben⁴⁾, wodurch die Anwesenheit einer zweiten, anscheinend schwer hydrierbaren Doppelbindung wahrscheinlich wird.

Die Bestimmung der Molekularrefraktion des Methyl- und des Äthylesters der Elemisäure ergab Werte, die für zwei Doppelbindungen eine Exaltation von etwa 0,9 aufweisen, wodurch also eine weitere Stütze für das Vorliegen einer zweiten Doppelbindung in der Elemisäure gegeben ist.

Die Elemisäure sollte also danach, wie auch die Amyrine, 4 Ringe und 2 Doppelbindungen aufweisen. Da ferner in beiden Fällen

¹⁾ M. **45**, 51 (1924).

²⁾ A. **471**, 21 (1929).

³⁾ B. **61**, 343 (1928).

⁴⁾ Vergl. dazu A. **471**, 25 (1929).

Sapotalin bei der Dehydrierung entsteht, so wäre es nicht ausgeschlossen, dass sich das Kohlenstoffgerüst der Elemisäure von dem der Amyrine durch den Mindergehalt dreier Kohlenstoffatome der Seitenketten unterscheidet.

Für die Bestimmung der Molekularrefraktion war es wichtig, genau über die Funktion des dritten Sauerstoffatoms der Elemisäure unterrichtet zu sein. *Lieb* und *Schwarzl* erhielten bei der gelinden Oxydation der Elemisäure mit Chromsäure eine um zwei Wasserstoffatome ärmere Säure, die Elemonsäure, die sie als Ketosäure auffassen, obwohl daraus kein Ketonderivat erhalten werden konnte. Da die Formel der Ketosäure vorläufig als die einzige Stütze für das Vorliegen einer Hydroxylgruppe in der Elemisäure zu betrachten war, so schien es uns doch der Mühe wert, einen sicheren Beweis für die Ketonnatur des dritten Sauerstoffatoms in der Elemonsäure zu suchen, da es schliesslich nicht ausgeschlossen wäre, dass in der Elemonsäure eine Äthergruppe anwesend sei. Wir konnten die Angaben von *Lieb* und *Schwarzl*, dass sich aus der Elemonsäure weder ein Oxim noch ein Semicarbazon in glatter Weise gewinnen lassen, bestätigen. Dagegen lieferte uns der Methylester der Säure ein gut krystallisiertes Oxim. Auch nach der Methode von *Zerewitinoff* erhält man bei der Elemisäure Werte, die für zwei Hydroxylgruppen sprechen. Wenn mit der Bildung der Elemonsäure keine Umlagerung verbunden ist, so müsste also die Elemisäure eine sekundäre Hydroxylgruppe enthalten, und zwar der Reaktionsträgheit der Ketogruppe nach zu urteilen in sterisch stark gehinderter Position. Damit würde auch der Befund von *Lieb* und *Schwarzl* übereinstimmen, dass sich entgegen den Angaben von *Tschirch* und *Cremer* aus der Elemisäure kein Acetyl- oder Benzoylderivat gewinnen lässt. Wir haben in diesem Zusammenhange die Einwirkung von Ameisensäure und von Essigsäure-anhydrid auf Elemisäure untersucht und konnten dabei Verbindungen isolieren, deren Analysenwerte genau auf die der Additionsverbindung von je 1 Mol der Reagentien an die Elemisäure stimmten. Während sich die Additionsverbindung von Essigsäure-anhydrid bei längerem Kochen mit Alkohol zersetzt und Elemisäure regeneriert wird, scheint die Verbindung mit Ameisensäure beständiger zu sein. Es ist möglich, dass sich dabei die Ameisensäure an die reaktionsfähige Doppelbindung angelagert hat.

Beim trockenen Destillieren der Elemisäure spaltet sich leicht Wasser ab. Die entstehende Säure wurde bisher noch nicht in ganz reiner Form gewonnen, da sie nur schwer von beigemengter Elemisäure zu trennen ist.

Bei der Einwirkung von Ozon auf Elemisäure und deren Äthylester werden mindestens 6 Sauerstoffatome aufgenommen. Der Abbau dieser Einwirkungsprodukte lieferte uns bisher keine gut charakterisierbaren grösseren Spaltstücke. Schliesslich sei noch eine Re-

aktion erwähnt, die wir noch weiter zu verfolgen gedenken. Bei der *Bouveault'schen* Reduktion des Elemisäure-esters in amyalkoholischer Lösung wird, wenn auch entsprechend der sterisch gehinderten Carboxylgruppe nur sehr schwer, ein Diol gebildet, woraus wir durch Wasserabspaltung einen Kohlenwasserstoff zu gewinnen hoffen.

Experimenteller Teil.

Isolierung der Elemisäure.

Portionen von 3 kg Manila-Elemiharz (weich) des Handels wurden mit 5 Liter Äther digeriert und vom Ungelösten abgegossen. Die ätherische Lösung wurde mit 300 cm³ 2-proz. reiner Natronlauge gut durchgeschüttelt. Nach Abtrennung der beiden Schichten wird die ätherische Lösung mit weiteren 700 cm³ Natronlauge und dann mit 1 Liter Wasser geschüttelt. Diese Operationen werden dreimal wiederholt. Die einzelnen Auszüge liess man einige Tage stehen, wobei sie sich unter Absetzung eines Bodensatzes geklärt hatten. Nach dem Ansäuern der klaren Lösungen mit Salzsäure entstehen dicke, nur wenig gefärbte Niederschläge, die abgenutscht und mehrmals gut mit Wasser durchgeknetet und abgepresst wurden. Die Presskuchen wurden in Äther gelöst, von abgeschiedenem Wasser getrennt, wonach man die ätherische Lösung weitgehend am Wasserbade einengte. Die dabei abgeschiedene Elemisäure wurde aus 80-proz. Alkohol umkrystallisiert. Man erhielt so nach Verarbeitung der Mutterlaugen 7% der bei 200° schmelzenden Rohsäure. Durch mehrmaliges Umlösen aus absolutem Alkohol erhält man bei 215—216° (abgekürztes Thermometer) schmelzende nadelförmige Krystalle.

$[\alpha]_D = -20,5^\circ$ (in 5-proz. alkohol. Lösung)¹⁾

4,307 mg Subst. gaben 12,36 mg CO₂ und 4,00 mg H₂O

3,608 mg Subst. gaben 10,34 mg CO₂ und 3,40 mg H₂O

C₂₇H₄₂O₃ Ber. C 78,20 H 10,21%

Gef. „ 78,27; 78,16 „ 10,39; 10,55%

Bei der Mikro-Zerewitinoff-Bestimmung ergaben 18,056 mg Subst. 2,29 cm³ CH₄ (0°, 760 mm), was 2,3 Atomen aktiven Wasserstoffs entspricht.

Erhitzen mit Ameisensäure. Beim Erhitzen von Elemisäure mit 100-proz. Ameisensäure am kochenden Wasserbade tritt Rotfärbung ein. Das durch Ausfällen mit Wasser entstandene Reaktionsprodukt schmilzt nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 222—223°.

3,957 mg Subst. gaben 10,635 mg CO₂ und 3,425 mg H₂O

7,592 mg Subst. verbrauchten beim Titrieren 0,803 cm³ 0,02-n. Natronlauge

C₂₈H₄₄O₅ Ber. C 73,0 H 9,62% Äquiv.-Gew. 460

Gef. „ 73,30 „ 9,69% „ 473

¹⁾ Tschirch und Cremer geben $-14,50^\circ$ für eine alkohol.-äther. Lösung an und Lieb und Schwarzl $-24,48^\circ$ für die alkohol. Lösung.

Die Analyse stimmt also auf das Additionsprodukt von Ameisensäure an Elemisäure.

Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid. Elemisäure wurde einige Zeit mit einem grossen Überschuss von Essigsäure-anhydrid am Wasserbade erwärmt. Durch Fällen mit Wasser und einmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol, wobei langes Erwärmen vermieden werden muss, konnte ein bei 158° schmelzender Körper isoliert werden.

3,926 mg Subst. gaben 10,395 mg CO₂ und 3,41 mg H₂O

C ₃₁ H ₄₈ O ₆	Ber. C 72,1	H 9,45%
	Gef. „ 72,21	„ 9,72%

Die Analyse stimmt auf eine Additionsverbindung von Essigsäure-anhydrid an Elemisäure. Durch langes Kochen mit Alkohol wird der Körper zerlegt und man erhält wieder die bei 216° schmelzende Elemisäure.

Trockene Destillation. 17 g Elemisäure wurden unter 20 mm Druck trocken destilliert. Bei einer Badtemperatur von etwa 360° begann ein zähflüssiges Produkt überzugehen, das zu einer gelblichen Masse erstarrte. Es konnte daraus durch fraktioniertes Krystallisieren eine farblose krystallinische Substanz isoliert werden, die unscharf bei etwa 200° schmilzt und deren Analysen andeuten, dass das nicht ganz reine Wasserabspaltungsprodukt der Elemisäure vorliegt (Gef. C 81,0 und H 10,3%, Ber. für C₂₇H₄₀O₂ C 81,8 und H 10,1%). Weiteres Umkrystallisieren änderte vorläufig die Zusammensetzung nicht.

Elemisäure-methylester¹⁾.

7 g fein gepulverte Elemisäure wurden bei 60° in Wasser suspendiert und mit Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion (Phenolphthalein) versetzt, wobei sich das schwerlösliche Natriumsalz abzuscheiden beginnt, das durch Zusatz von Methylalkohol in Lösung gebracht werden konnte. Durch Zusatz von Silbernitratlösung wurde das Silbersalz ausgefällt und dieses nach dem Abfiltrieren und Trocknen in ätherischer Suspension 15 Stunden mit Methyljodid gekocht. Nach dem Schütteln der Lösung mit Lauge erhielt man 6,8 g neutraler Produkte, die fast vollständig bei 250—253° (0,2 mm) destillieren. Weder vor noch nach der Destillation gelang es den Ester in krystallisierte Form zu bringen, da er sich aus den üblichen Lösungsmitteln stets als Öl abschied. Auch bei monatelangem Stehen der glasharten Masse trat keine Krystallisation ein. Der Schmelzpunkt lag bei etwa 80°.

4,103 mg Subst. gaben 11,81 mg CO₂ und 3,82 mg H₂O

C ₂₈ H ₄₄ O ₃	Ber. C 78,45	H 10,35%
	Gef. „ 78,51	„ 10,42%

¹⁾ Lieb und Schwarzl sowie Bauer, l. c., haben schon nichtdestillierte Ester der Elemisäure beschrieben, deren Analysenwerte nicht stimmten.

$d_4^{112} = 0,9948$, daraus berechnet $d_4^{102} = 1,001$, $n_D^{102} = 1,5000$, M_D Ber. für $C_{23}H_{44}O_3$
 $[\eta] = 124,94$, Gef. = 125,90, $EM_D = + 0,96$

Die Bestimmungen wurden mit den *Eykman*'schen Apparaten ausgeführt.

Für präparative Zwecke wurde der Methylester auch mit Dimethylsulfat hergestellt¹⁾. Zu einer Lösung von 4 g Kaliumhydroxyd und 25 g Elemisäure in 150 cm³ Methylalkohol wurden 9 g Dimethylsulfat zugefügt und 16 Stunden gekocht. Zum Schluss wurden nochmals 2 g Kaliumhydroxyd zugesetzt, um das überschüssige Dimethylsulfat zu zerstören. Nach der Aufarbeitung erhielt man 21 g des wie oben siedenden Methylesters.

Elemisäure-äthylester.

Der wie oben beim Methylester beschrieben über das Silbersalz bereitete Äthylester stellte nach dem Destillieren im Hochvakuum (Sdp. 268—270°, 0,4 mm) eine bei etwa 70° schmelzende glasharte Masse dar.

3,709 mg Subst. gaben 10,70 mg CO₂ und 3,56 mg H₂O

$C_{29}H_{46}O_3$ Ber. C 78,66 H 10,49%
 Gef. „ 78,68 „ 10,74%

$d_4^{74} = 1,0118$, $n_D^{74} = 1,5081$, M_D Ber. für $C_{29}H_{46}O_3$ $[\eta] = 129,52$,
 Gef. = 130,35, $EM_D = + 0,83$

Beim längeren Stehen der alkoholischen Lösung konnte der Ester in Form von bei 115—117° schmelzenden Nadelbüscheln erhalten werden.

Dihydro-elemisäure.

Sowohl in Essigester wie in Eisessiglösung nimmt die Elemisäure in Gegenwart von Platinoxid schon bei Zimmertemperatur 1 Mol Wasserstoff auf. Erhitzen auf etwa 60° bewirkte keine weitergehende Hydrierung. Die hydrierte Säure schied sich aus der Essigesterlösung in Form feiner Nadelchen ab. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol lag der Schmelzpunkt der Dihydrosäure bei 242—243°.

3,992 mg Subst. gaben 11,385 mg CO₂ und 3,89 mg H₂O

$C_{27}H_{44}O_3$ Ber. C 77,80 H 10,66%
 Gef. „ 77,78 „ 10,90%

Noch zweimaliges Umlösen erhöhte den Schmelzpunkt auf 246—247° (abgekürztes Thermometer).

4,160 mg Subst. gaben 11,88 mg CO₂ und 3,92 mg H₂O
 Gef. C 77,88 H 10,55%

Die beiden Präparate geben sowohl wie die Elemisäure selbst in Chloroformlösung eine Gelbfärbung mit Tetranitromethan.

¹⁾ *Lieb* und *Schwarzl* konnten beim Arbeiten mit wässriger Kalilauge keine Methylierung durch Dimethylsulfat erzielen.

Die spezifische Drehung wurde bei 2 verschiedenen Präparaten bestimmt und lag bei Verwendung einer etwa 10-proz. alkoholischen Lösung bei $-13,6^{\circ}$ und $-21,3^{\circ}$.

Beim Umkrystallisieren der Säure aus Aceton erhält man dicke Säulen, die wohl Krystalllösungsmittel enthalten, da sie beim Trocknen zu einem weissen Pulver verwittern und den gleichen Schmelzpunkt aufweisen wie die aus Alkohol umkrystallisierte Substanz. Auch die Analysenwerte der getrockneten Substanz sind die gleichen.

3,239 mg Subst. gaben 9,24 mg CO_2 und 3,10 mg H_2O
 3,530 mg Subst. gaben 10,10 mg CO_2 und 3,39 mg H_2O
 Gef. C 77,80; 78,03 H 10,71; 10,75%

Die Löslichkeit der Dihydro-elemisäure ist geringer als die der Elemisäure selbst.

Äthylester. Der über das Silbersalz mit Äthyljodid hergestellte Äthylester ist nach dem Destillieren im Hochvakuum eine glasige Masse, die bei etwa 90° schmilzt.

3,977 mg Subst. gaben 11,41 mg CO_2 und 3,91 mg H_2O
 $\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}_3$ Ber. C 78,3 H 11,1%
 Gef. „ 78,25 „ 11,00%

Reduktion des Elemisäure-methylesters nach Bouveault.

20 g des Esters wurden in 100 cm^3 Amylalkohol gelöst und unter Kochen im Ölbad bei etwa 170° mit 25 g Natrium versetzt. Nachdem im Verlaufe von 3 Stunden das Natrium durch allmählichen Zusatz von weiteren Mengen Amylalkohol in Lösung gebracht wurde, setzte man nochmals 15 g Natrium zu. Nachdem alles Natrium gelöst war, wurde der Amylalkohol mit Wasserdampf abgetrieben und der Rückstand in saure und neutrale Anteile getrennt. Letztere wurden zur vollständigen Entfernung des sehr schwer verseifbaren Elemisäureesters mit alkoholischer Kalilauge 8 Stunden im Autoklaven auf 170° erhitzt. Das danach erhaltene neutrale Produkt sott als zähe durchsichtige Masse bei 255° (0,5 mm) und blieb amorph.

3,972 mg Subst. gaben 11,77 mg CO_2 und 3,95 mg H_2O
 $\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}_2$ Ber. C 80,94 H 11,07%
 Gef. „ 80,82 „ 11,13%

Es liegt also anscheinend das erwartete Diol vor.

Elemonsäure.

Man kann leicht die Elemonsäure in mehr als 50-proz. Ausbeute gewinnen, wenn man bei der Oxydation nur kurz und nicht zu hoch erwärmt. Es wurden 28,5 g Elemisäure in 390 cm^3 Eisessig heiss gelöst und dann auf etwa 45° erkalten lassen. Dazu wird unter gutem Rühren mit der Turbine im Verlaufe von 5 Minuten eine 65° warme Lösung von 9,5 g Chromtrioxyd in 150 cm^3 Eisessig zufließen gelassen, wobei die Temperatur des Oxydationsgemisches

auf etwa 68° stieg. Es wurde noch einige Minuten gerührt und dann durch Abfiltrieren der noch warmen Lösung die schon abgeschiedene Elemonsäure (= 10,5 g) abgenutscht. Nach dem vollständigen Erkalten der Mutterlauge fielen nochmals 3,8 g Elemonsäure aus. Beim Verdünnen der letzten Mutterlauge mit Wasser konnte nur noch wenig Elemonsäure gewonnen werden. Die Ketosäure kann von etwa beigemengter Elenisäure gut durch Behandeln mit heissem Alkohol, worin sich letztere viel leichter löst, getrennt werden. Die so ungelöst gebliebene rohe Elemonsäure wurde durch Umkrystallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln, wie Aceton, Alkohol, Essigester und Eisessig gereinigt. Der Schmelzpunkt lag dann bei 265° (nicht korr.).

4,061 mg Subst. gaben 11,695 mg CO₂ und 3,64 mg H₂O

25,015 mg Subst. gaben bei der Mikro-Zerewitinoff-Bestimmung 1,34 cm³ CH₄
(0°, 760 mm)

C ₂₇ H ₄₀ O ₃	Ber. C 78,58	H 9,78	OH 4,15%
	Gef. „ 78,54	„ 10,03	„ 4,09%

Methylester. Mittels Dimethylsulfat konnte kein reiner Ester gewonnen werden, wohl dagegen über das Silbersalz. 1,5 g der Säure wurden in 80 cm³ Methylalkohol durch Erwärmen gelöst und mit Natriumhydroxyd neutralisiert. Das Natriumsalz ist in Alkohol bedeutend leichter löslich als die freie Säure. Die weitere Verarbeitung geschah in der üblichen Weise. Der erhaltene Methylester krystallisierte vollständig und schmolz roh bei 136°. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol stieg der Schmelzpunkt auf 146,5—147°.

3,901 mg Subst. gaben 11,275 mg CO₂ und 3,555 mg H₂O

C ₂₈ H ₄₂ O ₃	Ber. C 78,81	H 9,93%
	Gef. „ 78,83	„ 10,20%

Oxim des Methylesters. Es wurde 1 Gewichtsteil des Esters mit 1¼ Teilen Hydroxylamin-chlorhydrat und überschüssigem Natriumbicarbonat mehrere Stunden in alkoholischer Lösung gekocht. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurde das bei 184° schmelzende Oxim erhalten.

3,621 mg Subst. gaben 10,16 mg CO₂ und 3,10 mg H₂O

4,904 mg Subst. gaben 1,354 cm³ N₂ (22°, 726 mm)

C ₂₈ H ₄₃ O ₃ N	Ber. C 76,14	H 9,79	N 3,28%
	Gef. „ 76,52	„ 9,58	„ 3,05%

Einwirkung von Ozon auf Elenisäure.

Beim Einleiten von Ozon in die Eisessiglösung (1:25) oder die Essigesterlösung (1:40) der Elenisäure entstanden keine Niederschläge. Das Einwirkungsprodukt wurde aus der Essigesterlösung durch Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum und aus der Eisessiglösung durch Fällern mit Wasser gewonnen. Die Produkte wurden im Hochvakuum bei 50° getrocknet. Je nach der Dauer der Ozoneinwirkung erhielt man amorphe Pulver mit mehr oder weniger hohem Sauerstoffgehalt, der mindestens 2 Mol Ozon entsprach.

In Kohlenstofftetrachlorid (1:25) liefert die Elemisäure ein als sandiger Niederschlag ausfallendes Einwirkungsprodukt, das in Wasser und Äther unlöslich und in warmem Alkohol oder Eisessig löslich ist.

Die verschiedenen Ozoneinwirkungsprodukte wurden nach verschiedenen Verfahren weiter behandelt, so z. B. mit Wasser im geschlossenen Rohr auf etwa 150° erhitzt oder mit verdünnter Lauge am Rückfluss gekocht. Aus den erhaltenen sauren schmierigen Spaltprodukten wurden über die Silbersalze die Ester hergestellt und fraktioniert destilliert. Es wurde ein Gemisch hochsiedender zäher Öle erhalten, woraus keine gut charakterisierbare Substanz isoliert werden konnte.

Bei anderen Versuchen wurden die Ozoneinwirkungsprodukte nach erfolgter Spaltung mit verschiedenen Mengen Kaliumpermanganat (entsprechend 1, 8 oder 24 Atomen Sauerstoff) in alkalischer Lösung weiter oxydiert. Die erhaltenen Oxydationsprodukte krystallisierten nicht, ebensowenig konnten über die Ester klare Resultate erhalten werden. Nur bei Anwendung von 24 Atomen Permanganatsauerstoff gelang es, über das Anilid Essigsäure und über den Ester und nachfolgende Verseifung Bernsteinsäure nachzuweisen.

Elemisäure-äthylester gab in Kohlenstofftetrachloridlösung mit Ozon behandelt ebenfalls ein sandiges Einwirkungsprodukt, das 3–4 Mol angelagertes Ozon enthielt.

Dehydrierung der Elemisäure.

Beim Erhitzen der Elemisäure mit Selen nach *Diels* muss man die Temperatur mindestens bis auf 340° steigern, um vollständige Umsetzung zu bewirken. Es wurden 20 g Elemisäure mit 25 g Selen 70 Stunden auf 340° erhitzt und dann das Gemisch mit Äther extrahiert. Man erhielt so 5,2 g eines dickflüssigen, dunkel gefärbten Öls, das in folgende Fraktionen (bei 0,1 mm) zerlegt wurde:

- 1) 90–125°, 0,5 g, flüssig; 2) 125–180°, 1,2 g, krystallisiert z. T. beim Stehen;
- 3) 180–200°, 1,3 g, fest; 4) über 200°, 1,6 g, fest.

Die Fraktion 1 wurde durch Destillation über Kalium gereinigt und dann ins Pikrat übergeführt. Dieses schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 126–127° und war nach der Mischprobe mit dem Pikrat des synthetischen 1,2,7-Trimethylnaphtalins identisch.

4,221 mg Subst. gaben 8,855 mg CO₂ und 1,65 mg H₂O

C ₁₉ H ₁₇ O ₇ N ₃	Ber. C 57,12	H 4,28%
	Gef. „ 57,21	„ 4,37%

Das Styphnat schmolz bei 152° und erwies sich nach der Mischprobe mit dem Styphnat des 1,2,7-Trimethylnaphtalins identisch.

3,588 mg Subst. gaben 7,25 mg CO₂ und 1,34 mg H₂O

C ₁₉ H ₁₇ O ₈ N ₃	Ber. C 54,92	H 4,15%
	Gef. „ 55,11	„ 4,17%

Der feste Kohlenwasserstoff aus der Fraktion 2 wurde vom Öl befreit und ins Pikrat verwandelt, das aber nicht in reiner Form erhalten werden konnte, da wohl infolge Zerlegung beim Krystallisieren aus Alkohol der Schmelzpunkt schwankte. Der Kohlenwasserstoff wurde daher aus dem Pikrat durch Erhitzen mit Ammoniak

regeneriert. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol liegt der Schmelzpunkt bei 136—137° (korr.).

4,063 mg Subst. gaben 13,76 mg CO₂ und 2,72 mg H₂O

C _n H _n	Ber. C 92,3	H 7,7%
Gef. „	92,36	„ 7,50%

Der Siedepunkt nach der Mikromethode von *Emich* liegt bei etwa 350°. Die Fraktionen 3 und 4 gaben kein Pikrat. Beim Umkrystallisieren aus Benzol wurden bei etwa 230° schmelzende Produkte erhalten, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

Die Mikroanalysen sind von den Herren Dr. *M. Furter* und *A. Brack* ausgeführt.

Organisch-Chemische Laboratorien der Universität Utrecht
und der Eidg. Technischen Hochschule Zürich.

Zur Kenntnis der Formose

von **P. Karrer** und **E. v. Krauss**.

(4. V. 31.)

Die Formose, wie sie nach den Vorschriften von *Loew*¹⁾ aus Formaldehyd erhalten wird, stellt einen gelben, süß schmeckenden Sirup dar, der Reduktionsvermögen besitzt und aus einem Gemisch verschiedener Monosen zu bestehen scheint. Bis jetzt wurde die Isolierung einzelner Zucker aus der Formose stets über die Osazone versucht. Da die Formose eine Reihe von Ketosereaktionen gibt²⁾ und Aldosereaktionen ausblieben, nahm man bis vor kurzem allgemein an, dass sie sich ganz aus Ketosen zusammensetzt. Erst in kürzlich erschienenen Patenten³⁾ wird, allerdings ohne nähere Begründung, angegeben, dass auch Aldosen unter den Polymerisationsprodukten des Formaldehyds vorkommen. So soll nach dem D. R. P. 489 361 das Polymerisat Ketopentosen, Ketoheksen, Glykolaldehyd, Dioxy-aceton, Tetrosen, Aldosen enthalten.

Die Frage nach der Zusammensetzung der Formose ist von allgemeinem Interesse, da ihre Beantwortung massgebend ist für die Vorstellungen, die man sich über den Verlauf der Formaldehyd-polymerisation machen muss. Die einfache Aldolkondensation mehrerer Formaldehydmolekeln kann nur zu Aldosen führen. Wenn sich die Formose überwiegend aus Ketosen zusammensetzt, muss

¹⁾ J. pr. [2] **33**, 329 (1886).

²⁾ *Küster* und *Schröder*, Z. physiol. Ch. **141**, 110 (1924); *H. Schmahljuss*, B. **57**, 2101 (1924).

³⁾ D. R. P. 489 361 (*I. G. Farbenindustrie*); E. P. 327 193 (*I. G. Farbenindustrie*).

regeneriert. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol liegt der Schmelzpunkt bei 136—137° (korr.).

4,063 mg Subst. gaben 13,76 mg CO₂ und 2,72 mg H₂O

C _n H _n	Ber. C 92,3	H 7,7%
Gef. „	92,36	„ 7,50%

Der Siedepunkt nach der Mikromethode von *Emich* liegt bei etwa 350°. Die Fraktionen 3 und 4 gaben kein Pikrat. Beim Umkrystallisieren aus Benzol wurden bei etwa 230° schmelzende Produkte erhalten, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

Die Mikroanalysen sind von den Herren Dr. *M. Furter* und *A. Brack* ausgeführt.

Organisch-Chemische Laboratorien der Universität Utrecht
und der Eidg. Technischen Hochschule Zürich.

Zur Kenntnis der Formose

von **P. Karrer** und **E. v. Krauss**.

(4. V. 31.)

Die Formose, wie sie nach den Vorschriften von *Loew*¹⁾ aus Formaldehyd erhalten wird, stellt einen gelben, süß schmeckenden Sirup dar, der Reduktionsvermögen besitzt und aus einem Gemisch verschiedener Monosen zu bestehen scheint. Bis jetzt wurde die Isolierung einzelner Zucker aus der Formose stets über die Osazone versucht. Da die Formose eine Reihe von Ketosereaktionen gibt²⁾ und Aldosereaktionen ausblieben, nahm man bis vor kurzem allgemein an, dass sie sich ganz aus Ketosen zusammensetzt. Erst in kürzlich erschienenen Patenten³⁾ wird, allerdings ohne nähere Begründung, angegeben, dass auch Aldosen unter den Polymerisationsprodukten des Formaldehyds vorkommen. So soll nach dem D. R. P. 489 361 das Polymerisat Ketopentosen, Ketoheksen, Glykolaldehyd, Dioxy-aceton, Tetrosen, Aldosen enthalten.

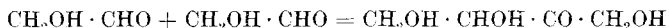
Die Frage nach der Zusammensetzung der Formose ist von allgemeinem Interesse, da ihre Beantwortung massgebend ist für die Vorstellungen, die man sich über den Verlauf der Formaldehyd-polymerisation machen muss. Die einfache Aldolkondensation mehrerer Formaldehydmolekeln kann nur zu Aldosen führen. Wenn sich die Formose überwiegend aus Ketosen zusammensetzt, muss

¹⁾ J. pr. [2] **33**, 329 (1886).

²⁾ *Küster* und *Schröder*, Z. physiol. Ch. **141**, 110 (1924); *H. Schmahljuss*, B. **57**, 2101 (1924).

³⁾ D. R. P. 489 361 (*I. G. Farbenindustrie*); E. P. 327 193 (*I. G. Farbenindustrie*).

sich der Polymerisationsverlauf nach einem andern Mechanismus vollziehen, etwa im Sinne von Benzoinkondensationen:



oder auf andere Art.

Wir versuchten die Frage auf neue Weise zu prüfen, indem wir die Rohformose acetonierten, das Gemisch der Acetonverbindungen durch Vakuumdestillationen fraktionierten und in den einzelnen Fraktionen nach Abspaltung der Acetonreste einerseits das Gesamtreduktionsvermögen nach *Bertrand*, andererseits das Reduktionsvermögen der Aldosen allein nach der Methode von *Willstätter* und *Schudel* bestimmten.

Die in der Rohformose enthaltenen Zucker lassen sich zu einem grossen Teil in Form der Acetonverbindungen in der genannten Weise abtrennen und fraktionieren. Die Siedepunkte der einzelnen Fraktionen lagen teils unterhalb, teils gleich hoch und teils oberhalb des Siedepunktes der Diaceton-glucose. Schon daraus ergab sich die Wahrscheinlichkeit, dass die niedrigeren Fraktionen neben Acetonverbindungen von Hexosen auch solche von Pentosen enthalten, während in den höher siedenden eventuell Heptosen- und Oktosen-acetonderivate vorliegen könnten.

Die analytische Untersuchung der einzelnen Fraktionen fügte sich diesem Bild vorzüglich an. Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte der niedrig siedenden Anteile näherten sich mehr den theoretischen Werten für Diaceton-pentosen, die höheren Fraktionen gleichen in der Zusammensetzung ziemlich genau den Diaceton-hexosen.

In den tief siedenden Anteilen der acetonierten Formose liessen sich erhebliche Mengen Pentosen mit der Furfurolreaktion nachweisen und quantitativ bestimmen, schon in den mittleren Fraktionen waren die Pentosezucker aber nur noch spurenweise anwesend, in den höchsten fehlten sie ganz.

Zur Bestimmung des Acetons in den Aceton-formose-Frak-tionen wurden diese verseift, das Aceton abdestilliert und nach *Messinger*¹⁾ und *Goodwin*²⁾ jodometrisch titriert.

Die gefundenen Acetonwerte lagen der Grössenordnung nach ungefähr in derselben Höhe wie diejenigen, welche man unter analogen Bedingungen bei der Verseifung der Diaceton-glucose findet.

Aus der ganzen analytischen Untersuchung ergibt sich somit, dass die Fraktionen der acetonierten Formose im wesentlichen die Zusammensetzung von Diaceton-pentosen und Diaceton-hexosen besitzen, denen wahrscheinlich in den höheren Fraktionen auch acetonierte Heptosen beigemischt sind.

¹⁾ B. 21, 3366 (1888).

²⁾ Am. Soc. 42, 40 (1920).

Auffallend niedrig ist dagegen das Reduktionsvermögen der aus den Acetonverbindungen durch saure Verseifung regenerierten Zuckergemenge. Bei der Bestimmung nach *Bertrand* findet man höchstens ca. 37% der Reduktionswirkung der Glucose, bei den meisten Fraktionen lagen die Werte noch etwas niedriger. Insbesondere war eine deutliche, regelmässige Abnahme des Reduktionsvermögens mit Zunahme der Siedepunkte der einzelnen Fraktionen festzustellen. *Loew*¹⁾ gibt das Reduktionsvermögen der Rohformose mit $\frac{9}{10}$ desjenigen der Glucose an. Spätere Untersuchungen übernehmen diese Angabe, ohne sie durch weitere Analysen zu belegen. Da die Eigenschaften der Rohformose von der Art ihrer Herstellung wesentlich abhängen, dürften auch die Reduktionswerte bei verschiedenen Präparaten stark voneinander abweichen.

In einer nach den Vorschriften von *Loew* gereinigten Formose fanden wir einen Reduktionswert von 72% des Glucosereduktionsvermögens.

Vielleicht lässt sich die höhere Reduktionszahl der Rohformose gegenüber den Reduktionswerten der Aceton-formosefraktionen so erklären, dass das Rohprodukt erhebliche Mengen an Biosen, Triosen und Tetrosen enthält, welche bei der Acetonierung und darauffolgenden fraktionierten Destillation verloren gehen.

Wir haben auch die Frage erwogen, ob in den Aceton-formose-Fraktionen acetonierte Poly-alkohole ohne Reduktionsvermögen vorkommen, bisher aber keine sicheren Anhaltspunkte für die Anwesenheit solcher Substanzen gefunden. Jedenfalls führten die Versuche zur Trennung mittelst der Benzalverbindungen nicht zum Ziel, und auch die Bemühungen, die reduzierten Zucker als Osazone abzutrennen und aus den Rückständen Poly-alkohole zu isolieren, hatte kein praktisches Ergebnis.

Es muss daher damit gerechnet werden, dass in dem komplizierten Zuckergemisch, das man Rohformose heisst, in erheblichen Mengen Zucker vorkommen, die ein relativ kleines Reduktionsvermögen besitzen und daher vermutlich recht verschieden von den natürlichen Zuckern gebaut sind. Dafür spricht auch, dass die Osazonausbeute, welche man beim Behandeln der aus der acetonierten Formose regenerierten freien Zucker mit Phenylhydrazin erhält, sehr klein ist, also nur ein minimaler Bruchteil der Gesamtmenge in Form von schwer löslichen Osazonen gefasst werden kann.

Bemerkenswerterweise besitzen nun die aus den acetonierten Zuckerfraktionen durch saure Verseifung wieder in Freiheit gesetzten Formosezucker bei der Reduktionsbestimmung nach *Will-*

¹⁾ J. pr. [2] 33, 329 (1886).

stätter und *Schudel* ein beträchtliches Reduktionsvermögen. Dasselbe liegt in allen Fällen unterhalb der nach *Bertrand* ermittelten Werte, erreicht jedoch in den niedriger siedenden Fraktionen etwa 25% des Glucosereduktionsvermögens, d. h. fast $\frac{2}{3}$ des Reduktionswertes, der mit *Fehling'scher* Lösung bestimmt werden kann. Wenn man die Oxydation durch Jod als spezifisch für Aldosen ansieht, wie das heute allgemein der Fall ist, so muss aus den genannten Ergebnissen geschlossen werden, dass die Formose sehr beträchtliche Mengen an Aldozuckern enthält.

Die folgende Tabelle enthält die Resultate der analytischen Untersuchung der Formosefraktionen zusammengestellt. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Rohformose Pentosen und Hexosen (eventuell Heptosen) enthält, die sich als Acetonverbindungen abtrennen und fraktionieren lassen. Die Acetonverbindungen entsprechen in ihrer Zusammensetzung im wesentlichen solchen von Diaceton-pentosen und Diaceton-hexosen. Auffallend niedrig ist das Reduktionsvermögen dieser Zucker gegenüber *Fehling'scher* Lösung. Die jodometrische Bestimmungsmethode der Zucker nach *Willstätter* und *Schudel* zeigt, dass die Formose grosse Mengen von Zuckern enthält, die durch dieses Reagens oxydiert werden, also sehr wahrscheinlich Aldosen sind.

1. Diaceton-formose-Darstellung.

Frakt.	Ausbeute ca. g	Siedegrenzen bei 4 mm Druck	Pentosen- Gehalt in %	Nach der sauren Verseifung		% C	% H
				Red.-Wert n. <i>Bertrand</i>	Red.-Wert n. <i>W. u. Sch.</i> als % Gluc.		
1	3	110–120 ¹⁾	14,9	23,1	19,2	56,77	—
2	3	130–140 ¹⁾	12,3	26,3	19,5	56,06	7,85
3	3	140–160 ¹⁾	11,2	27,6	16,3	56,37	7,79
4	3	160–180 ¹⁾	4,2	20,3	12,9	56,08	8,00
5	10	145–165 ²⁾	Spur	24,8	13,1	56,03	7,91
6	12	165–185 ²⁾		19,8	11,3	55,65	8,17
7	6	185–200 ²⁾		19,0	12,8	54,51	7,87
8	2	165–180 ³⁾		19,0	14,0	55,18	7,71
9	5	180–190 ³⁾		18,3	12,5	55,74	8,17
10	5	190–207 ³⁾		16,9	11,5	54,92	7,65
Diaceton- glucose		Sdp. 12 180–200		68,7	68,7	54,95	7,69
Diaceton- pentose		Sdp. 0,5 85–87				58,89	7,60

¹⁾ Unterfraktionen einer ersten Fraktion.

²⁾ „ „ zweiten „

³⁾ „ „ dritten „

2. *Diaceton-formose-Darstellung.*

Frakt.	Ausbeute ca. g	Siedegrenzen	Druck in mm Hg	Redukt.- Wert n. <i>Bertrand</i> als % Gluc.	Redukt.- Wert n. <i>W. u. Sch.</i> als % Gluc.	Aceton- gehalt in %
1	10	90–115 ¹⁾	1,0	26,1	21,5	
2	6	110–120 ¹⁾	0,6			43,7
3	10	120–130 ¹⁾	0,6	25,6	17,4	41,4
4	8	130–150 ¹⁾	0,45			
5	5	110–120 ²⁾	0,2	22,3		38,7
6	6	120–130 ²⁾	0,2			
7	7	130–140 ²⁾	0,2	25,7	16,6	44,3
8	4	140–160 ²⁾	0,2			
9	5	115–135 ³⁾	0,2			
10	6	135–170 ³⁾	0,2			
Diaceton-glucose		gef.				40,1
„ „		ber.				44,63
Diaceton-pentose		ber.				50,44

Experimenteller Teil.

Darstellung der Diaceton-formose aus Formaldehyd⁴⁾.

Man schüttelt 10 l 3,8-proz. Formaldehydlösung in Portionen von je 1 l mit je 100 cm³ dicker Kalkmilch eine halbe Stunde auf der Maschine, filtriert den Niederschlag und lässt das Filtrat bis zur beginnenden Gelbfärbung (8 bis 12 Tage) stehen, fällt den Kalk mit Oxalsäure aus und dampft das Filtrat im Vakuum zum dicken hellorangefarbenen Sirup ein. Ein kleiner Teil dieses Sirups wurde zur Entfernung der Hauptmenge des entstandenen Calciumformiat mit etwas Wasser verdünnt und mit starkem Alkohol versetzt. Das Filtrat hiervon wurde bei gelinder Wärme verdunstet, der Rückstand in Alkohol gelöst und mit Äther gefällt. Den als zähe Masse ausgefallenen Zucker, der noch Calciumformiat enthält, lösten wir in Wasser, fällten den Kalk durch Oxalsäure aus und dunsteten die Lösung im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur zum Sirup ein. Zur Entfernung der freien Ameisensäure schloss sich hierauf eine Behandlung mit Alkohol-Äther an. Schliesslich wurde der Sirup mit Aceton überschichtet, letzteres abdestilliert und die orangefarbene Masse im Vakuum über Phosphorpentoxyd scharf getrocknet.

¹⁾ Unterfraktionen einer ersten Fraktion.

²⁾ „ „ zweiten „

³⁾ „ „ dritten „

⁴⁾ *Loew*, J. pr. [2] **33**, 329 (1886); *H. O. L. Fischer* und *C. Taube*, B. **60**, 485–490 (1927).

Für die Reduktionswertbestimmung nach *Bertrand* und nach *Willstätter* und *Schudel* wurden 0,2166 g Rohformose in 50 cm³ Wasser gelöst und davon je 15 cm³ (= 0,0650 g Rohformose) abpipettiert.

0,0650 g verbr. 14 cm³ 0,1-n. KMnO₄ = 89 mg Cu = 47 mg Glucose
= 72,1% des Reduktionswertes der Glucose,

0,0650 g verbr. 4,1 cm³ 0,1-n. Jodlösung = 36,9 mg Glucose
= 56,8% des Reduktionswertes der Glucose.

Die Hauptmenge des nicht weiter gereinigten hellgelben Sirups wurde mit Aceton überschichtet, darauf die Flüssigkeit abdestilliert und der Rückstand im Vakuum über Phosphorpentoxyd scharf getrocknet. Die Zerkleinerung der amorphen Masse liess sich am besten dadurch erzielen, dass man den Kolben samt Inhalt im Kühlraum zerschlug, die nun sehr spröde Masse schnell zu feinem Pulver zerrieb und in 2 l trockenes Aceton, das 230 g Zinkchlorid enthält, schnell eintrug, wobei die Lösung sich etwas erwärmte. Durch Schütteln der Reaktionsmischung auf der Maschine wurde in wenigen Stunden vollständige Lösung erreicht. Diese Flüssigkeit versetzte man jetzt nach dem Abkühlen auf 0° mit 40 cm³ konz. Schwefelsäure. Die Lösung färbt sich hierbei etwas dunkler. Nach 24 Stunden wurde die orangegelbe Lösung unter guter Kühlung und Turbinieren mit 1 l Natronlauge (spez. Gew. 1,36) vermischt, filtriert, im Scheidetrichter die Acetonlösung abgetrennt, mit Natronlauge gewaschen, hernach mit Natriumsulfat getrocknet und das Aceton bei gewöhnlichem Druck abdestilliert. Ausbeute ca. 100 g einer dunkelbraunen, zähen Masse. Diese rohe Diaceton-formose destillierten wir bei 12 mm Druck und erhielten daraus drei bis 230° übergehende Fraktionen als hellgelbe Sirupe. Dann teilten wir diese drei Fraktionen durch nochmaliges Fraktionieren bei 4 mm Druck in 10 Fraktionen auf. Die Produkte waren fast farblose bis hellgelblich gefärbte Öle, mit einem schwachen, eigenartigen Geruch, welchen auch die nicht ganz reine Diaceton-glucose zeigt.

In einem andern Versuch destillierten wir die rohe Diaceton-formose bei 0,5 mm Druck. Doch auch hier gelang es nicht, alles überzudestillieren, ungefähr ein Drittel blieb als pechartiger, undestillierbarer, fast schwarzer Rückstand im Kolben zurück.

Wir trennten zuerst ebenfalls 3 Fraktionen ab und erhielten schliesslich durch nochmalige Destillation bei 0,6 bis 0,2 mm 10 Fraktionen von ganz ähnlichem Aussehen wie im ersten Versuch.

Wir unterwarfen die einzelnen Fraktionen der Mikroelementaranalyse und erhielten dabei folgende Zahlen:

1. *Diaceton-formose-Darstellung:*

Fraktion	Siedegrenzen (4 mm Druck)	mg Einwage	mg CO ₂	mg H ₂ O	% C	% H
1	110–130	8,535	17,765		56,77	
2	130–140	12,470	25,635	8,750	56,06	7,85
3	140–160	7,025	14,520	4,890	56,37	7,79
4	160–180	9,750	20,050	6,975	56,08	8,00
5	145–165	9,285	19,075	6,565	56,03	7,91
6	165–185	8,630	17,610	6,300	55,65	8,17
7	185–200	8,385	16,760	5,895	54,51	7,87
8	165–180	12,830	25,960	8,840	55,18	7,71
9	180–190	11,975	24,475	8,745	55,74	8,17
10	190–207	8,055	16,220	5,517	54,92	7,65

Reduktionswertbestimmungen nach *Bertrand*.

Wir verseiften jedesmal ca. 0,2 g einer Fraktion mit 5 cm³ 5-proz. Schwefelsäure, indem wir die Reaktionsmischung auf dem Wasserbad mit aufgesetztem Steigrohr so lange erwärmten, bis fast alles gelöst war, was meist 2 Stunden erforderte. (Die letzten Substanzspuren waren auch durch Anwendung von mehr Säure und längeres Erhitzen nicht in Lösung zu bringen, während sich die Flüssigkeit dabei immer dunkler färbte.) Hierauf wurde mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht und weiter nach der bekannten Vorschrift von *Bertrand* verfahren.

Fraktion	g Einw.	cm ³ 0,1-n. KMnO ₄	mg Cu	mg „Gluc.“	Redukt.-Wert berechnet als % Glucose
1. <i>Diaceton-formose-Darstellung.</i>					
1	0,2175	14,5	92,1	48,0	23,1
2	0,2270	17,6	112,8	59,6	26,3
3	0,2513	20,3	129,0	69,5	27,6
4	0,2307	14,2	90,3	47,0	20,3
5	0,2345	17,2	109,0	58,0	24,8
6	0,2755	16,2	103,0	54,4	19,8
7	0,2570	14,7	93,5	49,0	19,0
8	0,2233	12,9	82,0	42,5	19,0
9	0,2551	14,1	89,6	46,6	18,3
10	0,2136	11,1	70,5	36,2	16,9
2. <i>Diaceton-formose-Darstellung.</i>					
1	0,2026	15,6	99,8	52,8	26,1
3	0,2100	16,0	101,8	53,8	25,6
5	0,1907	12,9	82,0	42,5	22,3
7	0,1951	15,1	96,0	50,2	25,7

Reduktionsbestimmungen nach *Willstätter* und *Schudel*¹⁾.

Ca. 0,2 g der einzelnen Fraktionen wurden wie oben verseift, die Reaktionslösung mit Wasser auf ca. 60 cm³ verdünnt, von dieser Lösung die Hälfte zur Entfernung des bei der Verseifung entstandenen Acetons abdestilliert, der Rückstand mit Natronlauge neutralisiert und weiter genau nach Vorschrift gearbeitet.

Fraktion	g Einwage	cm ³ 0,1-n. Jod	mg Glucose	Redukt.-Wert berechnet als % Glucose
1. <i>Diaceton-formose-Darstellung.</i>				
1	0,2063	4,4	39,6	19,2
2	0,2504	5,4	48,8	19,5
3	0,2652	4,8	43,2	16,3
4	0,2015	2,9	26,1	12,9
5	0,2884	4,2	37,8	13,1
6	0,2943	3,7	33,3	11,3
7	0,2030	2,9	26,1	12,8
8	0,2180	3,4	30,6	14,0
9	0,2020	2,8	25,2	12,5
10	0,2033	2,6	23,3	11,5
2. <i>Diaceton-formose-Darstellung.</i>				
1	0,2010	4,8	43,2	21,5
3	0,2017	3,9	35,1	17,4
7	0,2116	3,9	35,1	16,6

Pentosenbestimmungen nach *Tollens* und *Kröber*²⁾.

Es wurden je ca. 0,2 g der einzelnen Fraktionen nach der genannten Vorschrift²⁾ behandelt, und aus den erhaltenen Werten nach den l. c. gegebenen Formeln die Pentosen berechnet.

1. *Diaceton-formose-Darstellung.*

Fraktion	g Einwage	mg Phloroglucid	mg Pentose	% Pentose
1	0,2446	30,3	35,8	14,9
2	0,2202	21,4	27,0	12,3
3	0,2064	18,0	23,6	11,2
4	0,2985	6,4	12,5	4,2
5	0,2565	Spuren		Spuren

¹⁾ *R. Willstätter* und *G. Schudel*, B. **51**, 780–781 (1918).

²⁾ *Abderhalden's* Handbuch der Biochem. Arbeitsmethoden II, S. 130.

Acetonbestimmungen nach *Messinger* und *Goodwin*¹⁾.

Je ca. 0,05 g einer Diacetonfraktion wurden mit 5 cm³ 5-proz. Schwefelsäure 2½ Stunden auf dem Wasserbad am Rückflusskühler verseift, der Kühler gut mit Wasser in das Kölbchen ausgespült, der Inhalt des letzteren auf 100 cm³ verdünnt und davon 60 bis 70 cm³ destilliert. Das Destillat wurde mit 25 cm³ n. NaOH versetzt und unter starkem Umschütteln mit 25 cm³ 0,2-n. Jodlösung tropfenweise vermischt, 20 Minuten unter zeitweiligem Umschwenken stehen gelassen, mit n. H₂SO₄ schwach angesäuert und das unverbrauchte Jod unter Zusatz von Stärke mit 0,1 n. Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert.

2. *Diaceton-formose-Darstellung.*

Fraktion	g Einwage	cm ³ 0,2-n. Jod	mg Aceton	% Aceton
2	0,0820	19,2	35,8	43,7
3	0,0523	11,6	21,7	41,4
5	0,0390	8,1	15,1	38,7
7	0,0464	11,0	20,6	44,3
Diaceton-glucose ber.				44,6
Diaceton-glucose gef.	0,0456	9,8	18,3	40,1

Darstellung der Osazone.

Je ca. 1 g einer Diaceton-formose-Fraktion wurde mit der zwanzigfachen Menge n. Schwefelsäure verseift, die Flüssigkeit mit Bariumhydroxyd neutralisiert, das Filtrat nach dem Ansäuern mit Essigsäure im Vakuum zum Sirup verdampft, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und mit einer Lösung von 1 g Phenylhydrazin-hydrochlorid und 1,5 g Natriumacetat mehrere Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Hierbei schieden sich die Osazone als braungrüne harzige Massen am Boden des Kolbens ab. Beim Abkühlen bildeten sich in der Lösung noch ge be Flocken. Nach der Filtration haben wir die harzigen Niederschläge viermal mit je 20 cm³ Wasser auf dem Wasserbad ausgelaugt. Die heiss filtrierten Auszüge schieden beim Erkalten schön gelb gefärbte Flocken der Osazone ab, welche abgesaugt, in 50-proz. Alkohol gelöst und mit etwas Carboraffin kurz gekocht und schliesslich filtriert wurden. Aus diesen hellgelben Filtraten schieden sich bei den Fraktionen 1 bis 6 gelbe, feine Kryställchen ab. Die höheren Fraktionen ergaben nur undefinierbare, gelbgrüne Massen in geringer Menge. Die Ausbeuten

¹⁾ *Messinger*, B. **21**, 3366–3372 (1888); *Leo Frank Goodwin*, Am. Soc. **42**, I 40 (1920).

waren überall sehr schlecht und die erhaltenen Osazone zeigten nicht ganz scharfe Schmelzpunkte, die zwischen 120° und 160° lagen. Es konnte keine einfache Beziehung zwischen den Siedepunkten der einzelnen Fraktionen und den Schmelzpunkten der daraus gewonnenen Osazone festgestellt werden.

Versuche zur Fraktionierung der Diaceton-formose mittels der Benzalverbindung.

10 g Diaceton-formose (Sdp. $165\text{--}185^{\circ}$ bei 4 mm) wurden mit 250 cm^3 2,5-proz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad am Rückflusskühler bis zur fast vollständigen Lösung verseift. (Dauer 2 Stunden.) Hierauf haben wir die Flüssigkeit mit Bariumhydroxyd genau neutralisiert, mit Essigsäure schwach angesäuert, filtriert und im Vakuum zum dicken Sirup verdampft. Der Rückstand wurde mit 10 cm^3 50-proz. Schwefelsäure und 8 cm^3 frisch destilliertem Benzaldehyd verrieben. Die Paste erwärmte sich, schied jedoch keine feste Substanz aus. Nach 36-stündigem Stehen wurde unter Kühlung reichlich Wasser zugesetzt und filtriert. Auf dem Filter blieb nur wenig einer schmierigen Substanz, die wir verwarfen. Durch das Filtrat, das aus wässriger und ölicher Schicht bestand, wurde zur Entfernung des überschüssigen Benzaldehyds Wasserdampf geblasen. Der im Kolben verbliebene, körnige Niederschlag wurde abgesaugt, mit verdünnter Natriumbicarbonatlösung, hierauf mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet. Ausbeute 2,5 g Benzalverbindung. Zur Verseifung haben wir diese mit 100 cm^3 5-proz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad am Rückflusskühler 10 Stunden erwärmt. Nach dieser Zeit war höchstens die Hälfte in Lösung gegangen. Die Flüssigkeit wurde vom ungelösten Produkt abgegossen, mit Bariumhydroxyd neutralisiert, mit Essigsäure schwach angesäuert, das Filtrat im Vakuum auf ein kleines Volumen eingedampft und mit Äther ausgeschüttelt, um eventuell durch Oxydation entstandene Benzoesäure zu entfernen. Dann engte man die wässrige Lösung zum dicken hellgelben Sirup im Vakuum ein, setzte zwecks Vertreibung des Wassers etwas Aceton zu und destillierte letzteres wieder ab. Hierauf gaben wir 100 cm^3 trockenes Aceton, das 11 g Zinkchlorid gelöst enthielt, in der Kälte hinzu. Beim Umschütteln trat unter schwacher Erwärmung sofort Lösung ein. Nach dem Abkühlen auf 0° wurden 2 cm^3 konz. Schwefelsäure zugesetzt. Die Reaktionsflüssigkeit blieb nun über Nacht im Eisschrank stehen. Zwecks Isolierung der gebildeten Acetonverbindungen gaben wir hierauf unter guter Kühlung und Rühren 50 cm^3 Natronlauge (spez. Gew. 1,36) hinzu, nutschten ab, trennten die Acetonschicht im Scheidetrichter ab, wuschen sie mit Natronlauge, trockneten mit Natriumsulfat und destillierten schliesslich das Aceton ab. Es blieb nur wenig eines bräunlichen Öls zurück.

Der bei der Verseifung mit Schwefelsäure nicht in Lösung gegangene Anteil der Benzalverbindung wurde nochmals mit 250 cm³ 5-proz. Schwefelsäure 3 Tage am Wasserbad verseift. Diesmal blieb nur sehr wenig Rückstand, der vernachlässigt wurde. Die schwefelsaure Lösung wurde wie oben weiter behandelt. Die entstandene rohe Acetonverbindung haben wir zusammen mit der zuerst erhaltenen bei 2 mm Druck destilliert. Nach einem kleinen Vorlauf ging der Hauptanteil als hellgelbes dickes Öl bei 120—180° über. Ausbeute 2 g.

Reduktionswertbestimmung nach *Bertrand*:

0,2341 g verbr. nach der sauren Verseifung 14,3 cm³ 0,1-n. KMnO₄
 = 91 mg Cu = 48 mg Glucose,
 entsprechend 20,5% des Reduktionswertes der Glucose.

Das Filtrat, aus dem die Benzalverbindung abgetrennt worden war (vgl. oben) wurde ebenfalls mit Bariumhydroxyd neutralisiert, mit Essigsäure angesäuert, filtriert, im Vakuum eingedampft. Den verbliebenen Sirup haben wir wie oben acetoniert und die entstandene Acetonverbindung bei 14 mm Druck fraktioniert. Bei 145—180° ging sie als gelbes Öl über. Ausbeute 3 g.

Reduktionswertbestimmung nach *Bertrand*:

0,1544 g verbr. nach der sauren Verseifung 11,9 cm³ 0,1-n. KMnO₄
 = 75,6 mg Cu = 39 mg Glucose,
 entsprechend 25,6% des Reduktionswertes der Glucose.

Versuch der Fraktionierung der Diaceton-formose mittelst Osazonbildung.

5,5 g Diaceton-formose (Sdp. 110—120° bei 0,6 mm) haben wir mit 100 cm³ 5-proz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad verseift, die Lösung mit Bariumhydroxyd neutralisiert, mit Essigsäure schwach angesäuert, filtriert, im Vakuum auf ca. 20 cm³ eingengt und mit einer erkalteten Lösung von 6 g Phenylhydrazin und 9 g Natriumacetat in 50 cm³ Wasser 6 Stunden auf dem Wasserbad digeriert. Hierbei schieden sich die Osazone als harzige Masse am Boden des Kolbens ab. Beim Erkalten bildeten sich in der Lösung weitere gelbe Flocken. Die durch Filtration von den Osazonen befreite Lösung wurde mit Lauge alkalisch gemacht und das überschüssige freie Phenylhydrazin ausgeäthert. Die wässrige Lösung haben wir schwach mit Essigsäure angesäuert und im Vakuum zur trockenen Salzmasse verdampft. Dann wurde die Masse mit absolutem Alkohol ausgekocht, die Lösung von den Salzen filtriert, im Vakuum eingedampft und der Rückstand, wie oben beschrieben, mit 50 cm³ Aceton, das 6 g Zinkchlorid enthält, acetoniert. Da auch hier die Ausbeute an roher Acetonverbindung nur gering war, haben wir weitere 10 g der Diaceton-formose (Sdp. 120—130° bei 0,6 mm) in gleicher Weise verarbeitet und die entstandene rohe

Acetonverbindung zusammen mit der ersten Portion bei 12 mm Druck destilliert. Der Hauptanteil ging bei 120—170° als gelbes Öl über. Ausbeute 2 g.

Reduktionswertbestimmung nach *Bertrand*:
0,2560 g verbr. nach der Verseifung 19,7 cm³ 0,1-n. KMnO₄
= 125 mg Cu = 67 mg Glucose,
entsprechend 26,1% des Reduktionswertes der Glucose.

Das abfiltrierte Rohosazon wurde mehrmals während einigen Stunden auf dem Wasserbad mit viel Wasser digeriert, bis beim Erkalten des letzten Auszugs sich keine Flocken mehr abschieden. Das Ausgeschiedene lösten wir in 50-proz. Alkohol, kochten die Flüssigkeit mit etwas Carboraffin kurz auf und filtrierten sie heiss. Beim Abkühlen schied sich das Osazon als feinkörniger, gelber Niederschlag aus, der über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet, den Smp. von 156—158° zeigte. Ausbeute nur 0,2 g.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Weitere Beobachtungen über die Beziehungen des Wachstumsfaktors zum Carotin

von H. v. Euler, V. Demole, A. Weinhausen und P. Karrer.

(15. V. 31.)

Über die Natur der gelben Pigmente, die in den herbstlich vergilbten Blättern enthalten sind, besteht noch keine einheitliche Auffassung. Während manche Forscher zur Annahme neigen, dass die gelbe Färbung im wesentlichen von denselben Carotinoidpigmenten bedingt wird, die das grüne Blatt enthält, sprechen andere die gelben Farbstoffe als chemisch veränderte Xanthophyll- und Carotinderivate an¹⁾.

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung haben wir gezeigt, dass der Vitamin-A-Gehalt pflanzlichen Materials der darin enthaltenen Carotinmenge proportional geht, so dass eine Carotinbestimmung über den Vitamin-A-Reichtum der betreffenden Pflanzenteile eine gute Orientierung gibt. Es schien uns daher von Interesse, auch die in Äther löslichen Anteile vergilbter Herbstblätter auf ihren Carotingehalt und Vitamin-A-Reichtum zu prüfen, um sie miteinander vergleichen zu können.

¹⁾ Vgl. z. B. M. Tswett, Ber. botan. Ges. **26a**, 88 (1908); E. Goerrig, Beihefte Botan. Centr. **35**, 342 (1917).

Acetonverbindung zusammen mit der ersten Portion bei 12 mm Druck destilliert. Der Hauptanteil ging bei 120—170° als gelbes Öl über. Ausbeute 2 g.

Reduktionswertbestimmung nach *Bertrand*:
0,2560 g verbr. nach der Verseifung 19,7 cm³ 0,1-n. KMnO₄
= 125 mg Cu = 67 mg Glucose,
entsprechend 26,1% des Reduktionswertes der Glucose.

Das abfiltrierte Rohosazon wurde mehrmals während einigen Stunden auf dem Wasserbad mit viel Wasser digeriert, bis beim Erkalten des letzten Auszugs sich keine Flocken mehr abschieden. Das Ausgeschiedene lösten wir in 50-proz. Alkohol, kochten die Flüssigkeit mit etwas Carboraffin kurz auf und filtrierten sie heiss. Beim Abkühlen schied sich das Osazon als feinkörniger, gelber Niederschlag aus, der über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet, den Smp. von 156—158° zeigte. Ausbeute nur 0,2 g.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Weitere Beobachtungen über die Beziehungen des Wachstumsfaktors zum Carotin

von H. v. Euler, V. Demole, A. Weinhausen und P. Karrer.

(15. V. 31.)

Über die Natur der gelben Pigmente, die in den herbstlich vergilbten Blättern enthalten sind, besteht noch keine einheitliche Auffassung. Während manche Forscher zur Annahme neigen, dass die gelbe Färbung im wesentlichen von denselben Carotinoidpigmenten bedingt wird, die das grüne Blatt enthält, sprechen andere die gelben Farbstoffe als chemisch veränderte Xanthophyll- und Carotinderivate an¹⁾.

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung haben wir gezeigt, dass der Vitamin-A-Gehalt pflanzlichen Materials der darin enthaltenen Carotinmenge proportional geht, so dass eine Carotinbestimmung über den Vitamin-A-Reichtum der betreffenden Pflanzenteile eine gute Orientierung gibt. Es schien uns daher von Interesse, auch die in Äther löslichen Anteile vergilbter Herbstblätter auf ihren Carotingehalt und Vitamin-A-Reichtum zu prüfen, um sie miteinander vergleichen zu können.

¹⁾ Vgl. z. B. M. Tswett, Ber. botan. Ges. **26a**, 88 (1908); E. Goerrig, Beihefte Botan. Centr. **35**, 342 (1917).

Dass der Carotingehalt des Blattes beim Vergilben zurückgeht, ist schon wiederholt geäußert worden, ohne dass sich diese Auffassung aber überall durchgesetzt hätte. An rein gelb gewordenen Kastanienblättern, die man vor dem Abfallen vom Baum pflückte, konnten wir das Verschwinden des Carotins ebenfalls bestätigen. Das getrocknete und gepulverte Blattmaterial wurde wie gewöhnlich mit Äther extrahiert, der Ätherextrakt alkalisch verseift und der unverseifbare Rückstand zur Trennung von Xanthophyllen und Carotininen der Scheidung zwischen Methylalkohol und Petroläther unterworfen.

Die im Methylalkohol aufgenommenen Carotinoide gaben ein starkes und charakteristisches Xanthophyllspektrum, die Petrolätherextrakte liessen dagegen auch in der grössten, genügend Licht durchlässigen Konzentration kein Carotinspektrum erkennen. Carotin kann daher in den herbstlich vergilbten Kastanienblättern nur spurenweise vorkommen.

Parallel dazu ist auch die Vitamin-A-Wirkung der ätherlöslichen, unverseifbaren Anteile vergilbter Kastanienblätter sehr schwach. Während nach unseren früheren Feststellungen¹⁾ von den betreffenden Extrakten aus grünen Blättern von Spinat, Buche, Spitzgras, Salat und Brennessel 1 mg pro Tag und Ratte ausreicht, um das normale Wachstum der Tiere zu unterhalten, gaben die ätherlöslichen unverseifbaren Anteile der gelb gewordenen Kastanienblätter erst in etwa 20fach höherer Dosis, d. h. bei 20 mg pro die, eben ausreichende Vitamin-A-Effekte. Eine Beziehung des Carotinreichtums zum Vitamin-A-Gehalt ist daher auch hier unverkennbar.

Entgegen der allgemeinen Auffassung, dass der Wachstumsfaktor A in Fett löslich, in Wasser unlöslich ist, steht eine Arbeit von *Hoffman*²⁾ und ein Patent von *Lahmann*³⁾, wonach die wässerigen Extrakte entölter Weizenkeimlinge einen Wachstumsfaktor enthalten sollen. Die wirksame Dosis, welche pro Tag und Tier von dem Trockenrückstand des Wasserextraktes notwendig ist, beträgt nach *Hoffman* 0,2 g.

Da uns eine Abklärung der Frage des wasserlöslichen Wachstumsfaktors prinzipiell wichtig schien, haben wir die genannten Versuche nachgeprüft. Der Wasserextrakt wurde aus frischen, entölten Weizenkeimlingen bereitet und nachher nochmals mit Äther extrahiert, um allfällig mitgerissene Spuren von Fetten und Ölen restlos zu entfernen.

Das Präparat wurde in fester Form (zerrieben mit Vitamin-A-Bisquit, leicht angefeuchtet mit einer Gummi-arabicum-Lösung)

¹⁾ *H. v. Euler, V. Demole, P. Karrer und O. Walker, Helv. 13, 1081 (1930).*

²⁾ *Ind. Eng. Chem. 17, 498 (1925).*

³⁾ *Brit. Patent 311 424 12. Mai 1928.*

an Ratten, die an beginnender A-Avitaminose litten, verabreicht, in der Dosis von 0,2 g täglich. Das eine Tier starb mit einem Gewichtsverlust von 16 g und deutlicher Trübung der Cornea. Das zweite Tier nahm ebenfalls an Gewicht ab; nach 8 Tagen war die linke Cornea trüb, die rechte ulzeriert und das Auge vereitert. Da diese Erscheinungen ungefähr ebenso schnell wie bei den Kontrolltieren auftraten, muss angenommen werden, dass das Präparat unwirksam ist.

Für die Anwesenheit eines wasserlöslichen Wachstumsfaktors in Weizenkeimlingen konnten also keine Anhaltspunkte gewonnen werden.

Ebensowenig konnten wir die Angabe von *Hoffman*¹⁾ bestätigen, dass im Öl und Fett der Weizenkeime ein Toxin, jedoch kein Wachstumsfaktor vorkommt. Zur Toxizitätsprüfung wurde das Präparat in der Dosis von 0,1 cm³ einer 10-proz. Paraffinöllösung täglich während 14 Tagen an junge 50 g schwere gesunde Ratten verabreicht. Es konnte keine toxische Wirkung beobachtet werden; die Tiere nahmen regelmässig an Gewicht zu. In der gleichen Dosis von 0,1 cm³ (= 0,01 g Fett pro die) vermochte das Präparat auch nicht die Entwicklung der experimentellen Rachitis der Ratte zu verhindern (Schutzversuch nach *Scheunert-Schieblich*).

Pharmakolog. Labor. der *F. Hoffmann-La Roche & Co., A. G.*,
Basel, und Chemische Institute der Universitäten Stockholm
und Zürich.

Pflanzenfarbstoffe XXXI.

Zur Konstitution der zweiten Carotinform (α -Carotin)

von P. Karrer und R. Morf.

(15. V. 31.)

Nachdem wir festgestellt hatten, dass Rüben-Carotin eine Mischung zweier isomerer Formen ist²⁾, von denen die eine starke Rechtsdrehung besitzt, während die andere in reinstem Zustande wohl inaktiv ist, haben wir für das optisch aktive α -Carotin 3 Strukturbilder (II, III, IV)³⁾ in Betracht gezogen, die alle das gemeinsame Merkmal aufweisen, dass die Doppelbindung im einen der beiden Kohlenstoffringe zwischen den C-Atomen 3 und 4 liegt; für das optisch inaktive β -Carotin besitzt nach wie vor die symmetrische Konstitutionsformel I die höchste Wahrscheinlichkeit:

¹⁾ l. c.

²⁾ *Helv.* **14**, 614 (1931); vgl. auch eine Notiz von *R. Kuhn* und *Lederer*, *Naturwissenschaften*, **19**, Nr. 14, 1931 über denselben Gegenstand.

³⁾ l. c., S. 617.

an Ratten, die an beginnender A-Avitaminose litten, verabreicht, in der Dosis von 0,2 g täglich. Das eine Tier starb mit einem Gewichtsverlust von 16 g und deutlicher Trübung der Cornea. Das zweite Tier nahm ebenfalls an Gewicht ab; nach 8 Tagen war die linke Cornea trüb, die rechte ulzeriert und das Auge vereitert. Da diese Erscheinungen ungefähr ebenso schnell wie bei den Kontrolltieren auftraten, muss angenommen werden, dass das Präparat unwirksam ist.

Für die Anwesenheit eines wasserlöslichen Wachstumsfaktors in Weizenkeimlingen konnten also keine Anhaltspunkte gewonnen werden.

Ebensowenig konnten wir die Angabe von *Hoffman*¹⁾ bestätigen, dass im Öl und Fett der Weizenkeime ein Toxin, jedoch kein Wachstumsfaktor vorkommt. Zur Toxizitätsprüfung wurde das Präparat in der Dosis von 0,1 cm³ einer 10-proz. Paraffinöllösung täglich während 14 Tagen an junge 50 g schwere gesunde Ratten verabreicht. Es konnte keine toxische Wirkung beobachtet werden; die Tiere nahmen regelmässig an Gewicht zu. In der gleichen Dosis von 0,1 cm³ (= 0,01 g Fett pro die) vermochte das Präparat auch nicht die Entwicklung der experimentellen Rachitis der Ratte zu verhindern (Schutzversuch nach *Scheunert-Schieblich*).

Pharmakolog. Labor. der *F. Hoffmann-La Roche & Co., A. G.*,
Basel, und Chemische Institute der Universitäten Stockholm
und Zürich.

Pflanzenfarbstoffe XXXI.

Zur Konstitution der zweiten Carotinform (α -Carotin)

von P. Karrer und R. Morf.

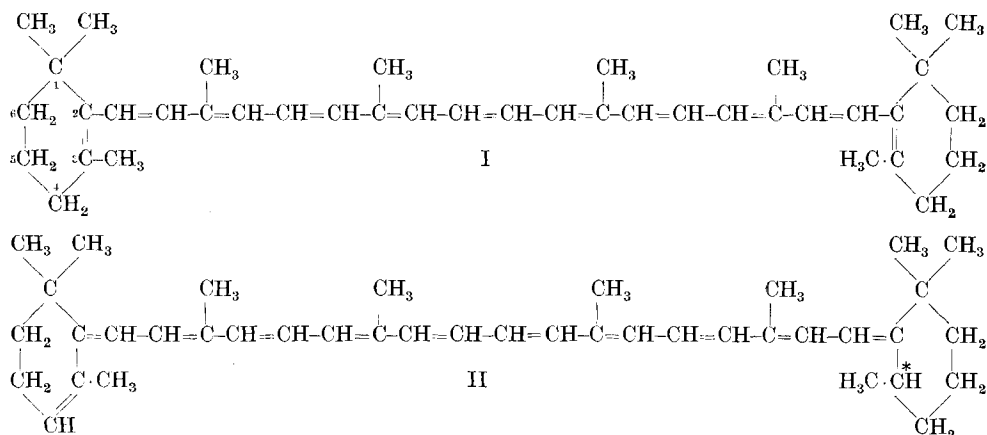
(15. V. 31.)

Nachdem wir festgestellt hatten, dass Rüben-Carotin eine Mischung zweier isomerer Formen ist²⁾, von denen die eine starke Rechtsdrehung besitzt, während die andere in reinstem Zustande wohl inaktiv ist, haben wir für das optisch aktive α -Carotin 3 Strukturbilder (II, III, IV)³⁾ in Betracht gezogen, die alle das gemeinsame Merkmal aufweisen, dass die Doppelbindung im einen der beiden Kohlenstoffringe zwischen den C-Atomen 3 und 4 liegt; für das optisch inaktive β -Carotin besitzt nach wie vor die symmetrische Konstitutionsformel I die höchste Wahrscheinlichkeit:

¹⁾ l. c.

²⁾ *Helv.* **14**, 614 (1931); vgl. auch eine Notiz von *R. Kuhn* und *Lederer*, *Naturwissenschaften*, **19**, Nr. 14, 1931 über denselben Gegenstand.

³⁾ l. c., S. 617.



Von den für α -Carotin vorgeschlagenen Formulierungen II, III, IV hatten wir schon in der letzten Mitteilung Formel II (vorstehend) als die wahrscheinlichste angesehen; durch die im folgenden beschriebenen Versuche wird gezeigt, dass die Struktur des ersten Kohlenstoffringes sehr wahrscheinlich der durch diese Formel wiedergegebenen entspricht; die Versuche zur Erfassung des zweiten Kohlenstoffringes sind noch nicht abgeschlossen.

Carotin lässt sich, wie *Wüest*¹⁾ zuerst nachgewiesen hat, durch Aluminiumamalgam zu einer hellgelben Verbindung reduzieren. *James H. C. Smith*, welcher dieselbe Substanz kürzlich²⁾ herstellte, spricht sie auf Grund einer Elementaranalyse als ein Dihydrocarotin an. Da jedoch die Elementaranalyse zwischen Dihydro- und Tetrahydro-derivat kaum eine Entscheidung zu bringen in der Lage ist, haben wir das erste Reduktionsprodukt, welches bei der Einwirkung von Aluminiumamalgam auf Carotin bis zur eben erfolgten Aufhellung der Farbe entsteht, katalytisch hydriert. Es nimmt pro Mol. 10 Mol. H_2 auf, ist somit eine Dihydroverbindung. Sie besitzt besonderes Interesse, weil ihr starke Wachstumswirkung zukommt³⁾. Die weitere Reduktion mit Aluminiumamalgam führt zu höher hydrierten Carotinpräparaten.

Es ist aus zahlreichen Beispielen bekannt, dass Aluminiumamalgam einfache Doppelbindungen nicht anzugreifen vermag, sondern nur auf konjugierte Systeme einwirkt. Die Anlagerung des Wasserstoffs erfolgt dabei, vielleicht von seltenen Ausnahmen abgesehen, an den Enden des ganzen Systems konjugierter Doppelbindungen⁴⁾. Es ist daher a priori wahrscheinlich, dass auch die

¹⁾ A. **415**, 307, 337 (1918).

²⁾ J. Biol. Chem. **90**, 597 (1931).

³⁾ *P. Karrer, H. von Euler, H. Hellström und M. Rydholm*, Svensk. Kem. Tidskr. **43**, 105 (1931) sowie *H. v. Euler, P. Karrer, H. Hellström und M. Rydholm*, Helv. **14**, 839 (1931).

⁴⁾ Vgl. hierzu *R. Kuhn und A. Winterstein*, Helv. **11**, 123 (1928).

Wenn die soeben vorgeschlagene Formulierung des Dihydro-carotins zutrifft, muss der Abbau desselben mit Ozon zu Geronsäure führen. Der Versuch hat diese Annahme bestätigt. Wir konnten nach der Ozonisierung des Dihydro-carotins sehr beträchtliche Mengen Geronsäure fassen.

Die Ergebnisse des Abbaus von Dihydro-carotin mit Kaliumpermanganat und mit Ozon machen u. E. bezüglich der Struktur des ersten Kohlenstoffringes des α -Carotins die gegebene Deutung wahrscheinlich.

Die Formel II für α -Carotin erklärt auch, warum Rohcarotin bei der Ozonisierung keine Isogeronsäure, dagegen 1,1-Dimethylglutarsäure liefert¹⁾.

Die in unserer letzten Mitteilung für α -Carotin in zweiter Linie zur Diskussion gestellten Formulierungen III und IV sind nach den vorbeschriebenen Ergebnissen weniger wahrscheinlich. Ihre an der Konjugation nicht beteiligten Ringdoppelbindungen würden der Reduktion durch Aluminiumamalgam nicht unterliegen und die oxydativen Abbauprodukte des Dihydroderivates müssten verschieden von denjenigen sein, die in Wirklichkeit gefasst worden sind.

Experimenteller Teil.

Katalytische Hydrierung von Dihydro-carotin.

Dihydro-carotin stellten wir durch Einwirkung einer ätherischen Lösung von Carotin auf feuchtes Aluminiumamalgam her. Die Reduktion wurde so lange fortgesetzt, bis die Lösung eben hellgelb geworden war, was in der Regel nach 20—30 Minuten eintraf.

Hierauf dampfte man den filtrierten Ätherextrakt im Vakuum ein und trocknete das hellgelbe ölige Dihydro-carotin im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz.

Zur katalytischen Hydrierung des Dihydro-carotins benutzten wir Platinoxid, als Lösungsmittel eine Mischung gleicher Teile Amyläther und Eisessig, in welcher die Substanz leicht löslich ist.

0,2052 g Dihydro-carotin verbrauchten 88 cm³ H₂ (0°, 760 mm) Ber. für eine Aufnahme von 10 Mol. H₂ 86,0 cm³.

0,1579 g Dihydro-carotin verbrauchten 65,7 cm³ H₂ (0°, 760 mm) Ber. für eine Aufnahme von 10 Mol. H₂ 65,8 cm³.

Abbau von Dihydro-carotin mit Ozon.

2 g stark optisch aktives Carotin vom Smp. 173° wurden mit Aluminiumamalgam in Äther bis zum Verschwinden der Carotinfarbe und des Carotinspektrums reduziert, hierauf die Ätherlösung eingedampft; den hellgelben Rückstand von Dihydro-carotin lösten wir in 25 cm³ Tetrachlorkohlenstoff und ozonisierten die Lösung während 20 Stunden, wobei sich der grösste Teil des Ozonids abschied. Zwecks Lösung desselben gaben wir hierauf 20 cm³ Eisessig

¹⁾ P. Karrer, A. Helfenstein, H. Wehrli, B. Pieper und R. Morf, Helv. 14, 618 (1931).

hinzu und ozonisierten 8 Stunden weiter. Die Lösung war jetzt gegen Brom beständig.

Sie wurde nun mit Wasser versetzt, hierauf einige Stunden stehen gelassen und schliesslich zur vollständigen Zerstörung des Ozonids noch einige Stunden gekocht. Dann dampften wir sie im Vakuum bis fast zur Trockene ein, gaben zum Rückstand erneut etwas Wasser und destillierten dieses im Vakuum ab. Hierauf lösten wir den Rückstand in $\frac{1}{2}$ l Äther und schüttelten diese Lösung zwecks Extraktion der Säuren wiederholt mit sehr wenig konz. Natriumbicarbonatlösung aus. Der Bicarbonatextrakt wurde nach dem Ansäuern mit Mineralsäure erneut mit Äther ausgezogen (im ganzen 600 cm³ Äther), die Ätherlösung über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel nachher verdampft. Es blieb eine bräunliche sirupöse Masse zurück, die sich grösstenteils in 10 cm³ lauwarmem Wasser auflöste. Bei Zugabe von 1 g Semicarbazid-chlorhydrat und 2 g Natriumacetat zu der filtrierten wässrigen Lösung entstand fast momentan ein dicker Niederschlag von Geronsäure-semicarbazon. Er wurde abgenutscht und aus heissem Essigester, in welchem er sich vollständig löste, umkrystallisiert. Nach einer weiteren Krystallisation aus Alkohol besass das Geronsäure-semicarbazon den richtigen Schmelzpunkt von 162° und hielt auch den Mischschmelzpunkt genau. Ausbeute: 0,2 g.

5,855 mg Subst. gaben 1,00 cm³ N₂ (20°, 729 mm)
C₁₀H₁₉N₃O₃ Ber. N 18,3 Gef. N 18,7%

Abbau von Dihydro-carotin mit Kaliumpermanganat.

Aus 2,8 g stark optisch aktivem Carotin wurde in bekannter Weise mit Aluminiumamalgam die Dihydroverbindung hergestellt. Diese lösten wir in etwas toluol- und thiophenfreiem Benzol und schüttelten diese Lösung mit einer solchen von 25 g KMnO₄ und 20 g Soda in 500 cm³ Wasser während 30 Stunden. Die Permanganatfarbe war nach dieser Zeit nicht verschwunden.

Hierauf wurde die Flüssigkeit mit Phosphorsäurelösung schwach sauer gestellt und der ausgeschiedene Braunstein sowie das unverbrauchte Permanganat durch Zugabe der eben notwendigen Menge Perhydrol reduziert. Dann dampften wir sie im Vakuum bis zur Sirupkonsistenz ein und extrahierten den Rückstand mit viel Äther. Zur Trennung der sauren und basischen Anteile wurde der Äther mit wenig Bicarbonatlösung ausgezogen und nach dem Ansäuern des Bicarbonatextraktes mit Schwefelsäure das bei der Oxydation entstandene Gemisch von organischen Säuren erneut in Äther übergeführt. Nach dem Verdunsten dieses Ätherextraktes blieb ein öliges Rückstand, der sich grösstenteils in warmem Benzol leicht löste; eine kleine Menge erwies sich dagegen als in Benzol unlöslich; diese wird noch weiter untersucht.

Aus den Benzolextrakten schied sich auch nach starker Konzentration keine as. Dimethyl-bernsteinsäure, die in kaltem Benzol sehr wenig löslich ist, aus. Nach Zugabe von Petroläther krystallisierte dagegen, besonders rasch nach dem Impfen, 1,1-Dimethyl-glutarsäure aus. Durch längeres Stehen und Abkühlen der Lösung nahm deren Menge rasch zu. Die Dimethyl-glutarsäure wurde nochmals aus einer Mischung von Benzol und Petroläther umkrystallisiert und zeigte dann den Smp. von 82° . Ausbeute 0,3 g.

Bei der ersten Krystallisation der Dimethyl-glutarsäure fallen gleichzeitig kleine Mengen von öligen Produkten aus. Diese haben wir in bekannter Weise über das Kupfersalz gereinigt und dadurch eine weitere Menge reiner Dimethyl-glutarsäure daraus abscheiden können.

Irgend eine andere krystallisierende Säure ist uns bei diesem Abbau nicht begegnet.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Pflanzenfarbstoffe XXXII.

Notiz über die Zusammensetzung des Physaliens.

von P. Karrer und B. Pieper.

(16. V. 31.)

Die Konstitution des Physaliens ist gleichzeitig von *R. Kuhn*, *A. Winterstein* und *W. Kaufmann*¹⁾ sowie von *L. Zechmeister* und *L. v. Chohnoky*²⁾ als die eines Zeaxanthin-dipalmitinsäure-esters ermittelt worden. Bei Ozonisierungen von umkrystallisiertem Physalien erhielten wir unter anderem eine kleine Menge Azelainsäure (aus 4 g Farbstoff ca. 10 mg), welche beim Abbau des freien Zeaxanthins mit Ozon nicht beobachtet wird. Daraus muss gefolgert werden, dass Physalien neben dem Hauptbestandteil, dem Zeaxanthin-dipalmitat, kleine Mengen eines Zeaxanthinesters enthält, an dessen Aufbau eine Säure $R \cdot CH = CH(CH_2)_7 \cdot COOH$, vermutlich Ölsäure, teilnimmt.

Diese Beobachtung zeigt die Uneinheitlichkeit und die heterogene Natur natürlicher Carotinoidfarbstoffe von einer neuen Seite.

Analyse der Azelainsäure:

$C_9H_{16}O_4$	Ber. C	57,5	H	8,51%
	Gef. „	57,12	„	8,68%

Smp. 105° . Mischschmelzpunkt 105° .

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ B. **63**, 1489 (1930).

²⁾ Z. physiol. Ch. **189**, 159 (1930).

Die Zuwachswirkung der isomeren Carotine und ihrer ersten Hydrierungsprodukte

von H. v. Euler, P. Karrer, H. Hellström und M. Rydbom.

(3. VI. 31.)

Im folgenden fassen wir die Ergebnisse der Ausprüfung verschiedener Carotine und Carotinderivate auf Wachstumswirkungen kurz zusammen, über welche schon früher Mitteilungen in Sv. Vet. Akad. Arkiv f. Kemi, Bd. **10**, B. Nr. 15, sowie Särtryck ur Svensk Kemisk Tidskrift XLIII (1931) erfolgt sind. Im Hinblick auf eine Notiz von R. Kuhn und Lederer im Aprilheft Nr. 14 der Naturwissenschaften über isomere Carotine möchten wir bemerken, dass der eine von uns (H. v. E.) bereits am 30. März d. J. in der Sitzung der Schwedischen chemischen Gesellschaft sowie am 8. April in der Sitzung der Schwedischen Akademie der Wissenschaften über die Isomerie der Carotine und die Auswertung des α - und β -Carotins als Wachstumsfaktoren vorgetragen hat. Die die genannten Stoffe betreffenden physikalischen und chemischen Daten finden sich in einer Abhandlung von Karrer, Helfenstein, Wehrli, Pieper und Morf vom 31. März d. J.¹⁾ Carotinpräparate vom Smp. 181—182°, d. h. die annähernd reine β -Carotinform, haben wir aber schon vor 2½ Jahren in Händen gehabt und beschrieben²⁾.

Sowohl α - wie β -Carotin besitzen sehr starke Zuwachswirkung. Aus den folgenden Figuren, welche die Gewichtszunahme von 12 Versuchstieren unter der Einwirkung der beiden Carotinformen graphisch wiedergeben, geht hervor, dass bei einer täglichen Dosis von 0,01 mg α - bzw. β -Carotin die mit β -Carotin behandelten Tiere durchschnittlich 1 g pro Tag zunahmen, während bei den mit α -Carotin behandelten der mittlere Gewichtsanstieg 0,8 g bis 1,0 g per Tag betrug.

Mit steigender Zahl der Versuchstage gleicht sich der Unterschied in der Wachstumswirkung der beiden Carotinformen anscheinend aus. Die Wachstumswirkung des β -Carotins scheint etwas schneller einzutreten. Bei unserer kurativen Methodik passierten die mit β -Carotin behandelten Ratten die Ausgangslage im Mittel nach 2 Tagen, die mit α -Carotin behandelten erst nach 7 Tagen. Besondere Schlussfolgerungen möchten wir daraus jedoch nicht ableiten, da die Wachstumswirkung ein komplizierter Effekt ist, und die Mög-

¹⁾ Hely. **14**, 614 (1931).

²⁾ P. Karrer, Über Carotinoidfarbstoffe, Z. angew. Ch. **42**, 923 (1929); H. v. Euler, P. Karrer und M. Rydbom, B. **62**, 2447 (1929).

lichkeit besteht, dass die Wirkungen der beiden Carotine qualitativ ungleich sind und trotzdem schliesslich zu übereinstimmender Gewichtszunahme führen.

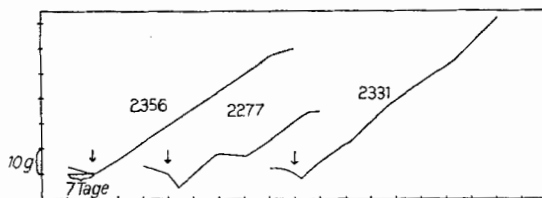


Fig. 1.

β -Dihydro-carotin. Tagesdose 0,03 mg. Anf. März 1931.

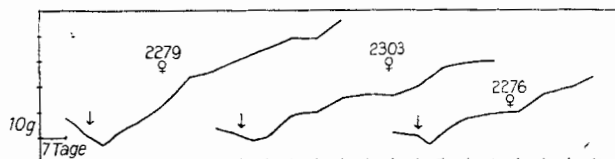


Fig. 2.

α -Dihydro-carotin. Tagesdose 0,03 mg. März 1931.

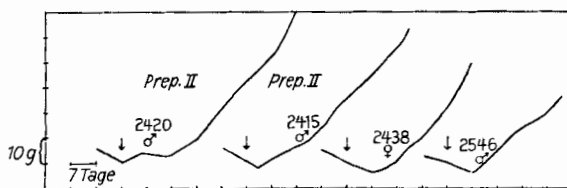


Fig. 3.

0,01 mg. α -Carotin.

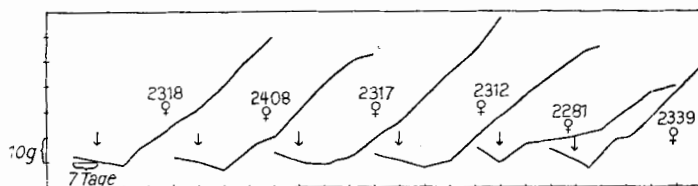
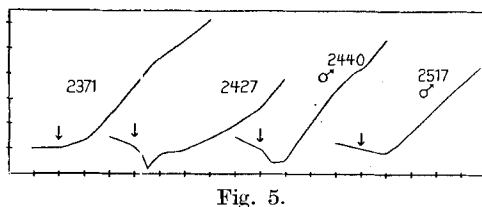
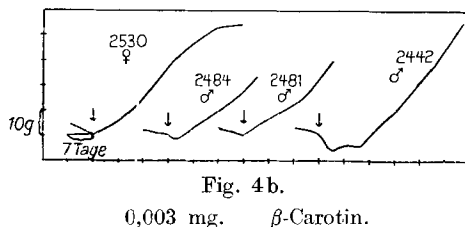
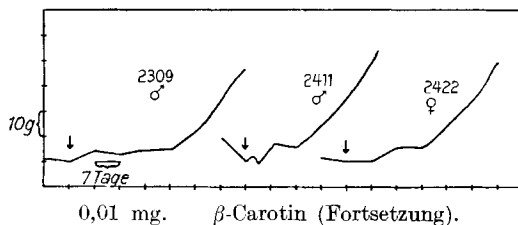


Fig. 4a.

0,01 mg. β -Carotin.



Aus Trijodid regeneriertes Carotin. Tagesdosis 0,01 mg.

Besonderer Erwähnung wert scheint uns die Feststellung zu sein, dass Carotin, welches aus Carotin-trijodid mit Natriumthiosulfat regeneriert worden ist und nach Absorptionsspektrum, Schmelzpunkt (176°) und allen übrigen Eigenschaften mit natürlichem Carotin vollständig übereinstimmt, dieselbe Zuwachswirkung wie natives Rüben-carotin besitzt (1 g tägliche Gewichtszunahme junger Ratten bei 0,01 mg Tagesdosis). Da Carotin-trijodid aus Schwefelkohlenstoff, in dem es schwer löslich ist, ausfällt, während Carotin von diesem Lösungsmittel äusserst leicht aufgenommen wird, ist alle Gewähr geboten, dass Carotin-trijodid kein unverändertes Carotin beigemengt enthält. Wenn die Zuwachswirkung des Carotins nicht diesem Stoff selbst, sondern, wie immer noch gelegentlich diskutiert wird, irgendeinem unbekannten Begleiter anhaften würde, müsste dieser daher wie Carotin durch Jod in ein schwer lösliches Jodid verwandelt und aus letzterem wie Carotin durch Thiosulfat regeneriert werden; es bedarf keiner näheren Begründung, dass eine solche Annahme wenig Wahrscheinlichkeit besitzt.

Die beiden isomeren Carotine lassen sich durch Aluminium-amalgam in Dihydro-carotine¹⁾ verwandeln, die den eingehenden

¹⁾ Vgl. hierzu P. Karrer und R. Morf, *Helv.* **14**, 833 (1931).

spektrophotometrischen Messungen zufolge frei von α - und β -Carotin sind. Sie reagieren mit Antimontrichloridlösung unter Blaufärbung, die indessen sehr instabil ist. Im Absorptionsspektrum finden sich eine schnell verschwindende Bande bei $552\text{ m}\mu$ und zwei stabilere Banden bei 488 und $455\text{ m}\mu$. In grösserer Konzentration verschwindet die erstgenannte Bande nicht vollständig, sondern wird nur diffus und schwächer.

Beide Dihydro-carotine besitzen eine starke Wachstumswirkung. Die bisher ausgeführte Versuchsserie bezieht sich auf Tagesdosen von $0,03\text{ mg}$. In dieser Menge bewirkte β -Dihydro-carotin einen Zuwachs von im Mittel 1 g pro Tag und Tier, α -Dihydro-carotin einen solchen von $0,8\text{ g}$.

Hier liegen somit künstliche Carotinderivate vor, an denen eine mit dem Carotin selbst vergleichbare Wachstumswirkung nachgewiesen ist. Auch Dijod-carotin ist s. Z. von uns als wachstumsfördernd erkannt worden¹⁾; doch besteht die Möglichkeit, dass jene Verbindung durch Entjodung im Organismus in Carotin zurückverwandelt wird und somit die beobachtete Wirksamkeit eine Carotinwirkung ist.

Die weitere Hydrierung der Dihydro-carotine mit Aluminiumamalgam führt, wie an anderer Stelle später beschrieben werden soll, zu stärker reduzierten Derivaten, die zum Teil Mischungen verschiedener Hydrierungsstufen sind. Ein solches Präparat, das zufolge der Hydrierungszahl im Mittel noch 8 Doppelbindungen enthält, wies im Ultraviolett folgende charakteristische Absorptionslinien auf: $315\text{ m}\mu$, $330\text{--}328\text{ m}\mu$ und $370\text{ m}\mu$. Nach *Morton* und *Heilbron*²⁾ kommt in wachstumsfördernden Leberölen ein Stoff vor, welcher im Ultraviolett eine Absorptionsbande mit dem Maximum $328\text{ m}\mu$ zeigt und auch wir haben die Existenz dieser Absorptionsbande im Haitran und besonders im Extrakt der Flunderleber³⁾ bestätigen können. Wir weisen auf das Auftreten derselben Absorptionsbande $328\text{ m}\mu$ im Leberöl und dem erwähnten Carotin-Hydrierungsprodukt hin, ohne zunächst weitere Schlussfolgerungen daraus ziehen zu wollen.

Stockholm und Zürich, Chemische Institute der Universität.

¹⁾ *Th. Moore* hat diesen Befund bestätigt.

²⁾ *Morton* und *Heilbron*, *Biochem. Journ.* **22**, 987 (1928); *Morton*, *Heilbron* und *Spring*, *Biochem. J.* **24**, 136 (1930).

³⁾ *P. Karrer*, *E. Klusmann* und *H. v. Euler*, *Sv. Vet. Akad. Arkiv f. Kemi*, **10 B**, Nr. 16 (1931).

Pflanzenfarbstoffe XXXIII. Zur Konstitution der Xanthophylle

von Ragnar Nilsson und P. Karrer.

(3. VI. 31.)

In der letzten Mitteilung von *P. Karrer, Helfenstein, Wehrli, Pieper* und *Morf* über pflanzliches Xanthophyll¹⁾ ist bereits ausgeführt worden, dass die Unterschiede verschiedener Xanthophylle in Schmelzpunkt und optischer Drehung sehr wahrscheinlich darauf zurückzuführen sind, dass, ähnlich wie bei den Carotinen, Xanthophyllisomere existieren, deren unterscheidende Merkmale in der verschiedenen Anordnung der Doppelbindungen innerhalb der Molekel liegen, indem sie sich entweder von der α - oder der β -Carotinform (Formel I und II²⁾) ableiten.

Wenn diese Annahme zutrifft, so wird die optische Aktivität des Pflanzen-Xanthophylls nicht nur durch die asymmetrischen Kohlenstoffatome, welche die Hydroxylgruppen tragen, bedingt sein, sondern es muss in den α -Xanthophyllformen noch ein drittes Asymmetriezentrum liegen, nämlich dasselbe asymmetrische C-Atom, welches die Drehung der α -Carotinform bedingt. Wir haben nun festgestellt, dass der Kohlenwasserstoff, welcher einem Brennessel-Xanthophyll vom Smp. 188° und einer spezifischen Drehung von $[\alpha]_D = +120\text{--}130^{\circ}$ (CHCl_3) zu Grunde liegt, tatsächlich optisch aktiv ist.

Zu diesem Zweck haben wir das Xanthophyllpräparat hydriert, im Perhydro-xanthophyll die Hydroxylgruppen gegen Brom ersetzt und im Bromderivat die Bromatome reduktiv entfernt. Es entstand ein Kohlenwasserstoff $\text{C}_{40}\text{H}_{78}$, dessen spezifische Drehung in Äther $[\alpha]_D = +0,5^{\circ}$ betrug.

Dieser Drehwert liegt im selben Sinn und ist von der gleichen Grössenordnung wie derjenige von Perhydro-carotinpräparaten.

*James H. C. Smith*³⁾ fand an einem katalytisch hydrierten Carotin (wohl Perhydro-carotin, der Autor gibt allerdings die Formel $\text{C}_{40}\text{H}_{76}$ statt $\text{C}_{40}\text{H}_{78}$), die spezifische Drehung $[\alpha]_D = +0,33^{\circ}$. Wir selbst bestimmten an einem Perhydro-carotinpräparat, welches aus Rohcarotin mit einer Drehung von ca. $+40^{\circ}$ bereitet worden war, $[\alpha]_D = +0,25^{\circ}$. Der hydrierte Kohlenwasserstoff aus Brennessel-Xanthophyll vom Smp. 188° ist also sogar noch etwas stärker optisch aktiv, so dass solche Brennessel-Xanthophylle erhebliche Mengen α -Xanthophyll (II) enthalten müssen.

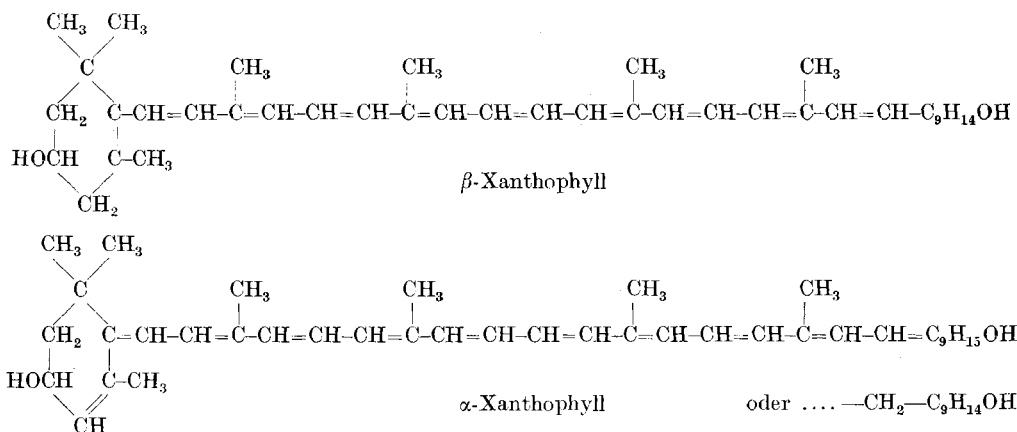
¹⁾ Helv. **14**, 619 (1931).

²⁾ Helv. **14**, 617, 833 (1931).

³⁾ J. Biol. Chem. **90**, 597 (1931).

Da nun im α -Carotin und α -Xanthophyll die Ringkohlenstoffdoppelbindung zwischen den C-Atomen 3 und 4 liegt, kommt für die Haftung des alkoholischen Hydroxyls im Xanthophyll nur C-Atom 5 in Frage; eine Hydroxylgruppe in 4-Stellung des α -Xanthophyll-Kohlenstoffringes hätte Enolfunktion, was für die Hydroxyle des Xanthophylls nicht zutrifft.

Die Xanthophyllformeln nehmen daher folgende Gestalt an:



Den analogen Abbau anderer pflanzlicher Xanthophyllpräparate sowie denjenigen des Zeaxanthins und ähnlicher Verwandter des Xanthophylls zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen möchten wir uns vorbehalten.

Experimenteller Teil.

Die Hydrierung des Xanthophylls wurde in Eisessig unter Verwendung von Platinoxid als Katalysator ausgeführt¹⁾. Das so erhaltene Perhydro-xanthophyll haben wir mit einem Überschuss von 30-proz. Bromwasserstoff-Eisessiglösung 14 Stunden im Bombenrohr bei 150° erhitzt. Hierauf wurde das Reaktionsprodukt mit tiefsiedendem Petroläther und etwas Äther ausgeschüttelt, der Petrolätherextrakt mit Wasser und mit Soda gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels blieb ein viskoses Öl zurück, dessen Analyse zeigte, dass es nicht aus einem reinen Dibromid bestand, sondern dass bereits ein Teil des Broms als Bromwasserstoff abgespalten worden war. Die verhältnismässig leichte Bromwasserstoffabgabe des aus Perhydro-xanthophyll gebildeten Bromids ging auch daraus hervor, dass die Substanz beim Trocknen bei 100° Bromwasserstoffdämpfe abgab.

¹⁾ Zechmeister und P. Tuzson, B. 61, 2003 (1928).

Diese Mischung bromierter Kohlenwasserstoffe besass schwache Rechtsdrehung.

Gef. C = 80,75% H = 8,84% Br = 9,23%
 $\alpha = +0,18$ $l = 1,0$ $c = 0,2$ $[\alpha]_D = +0,9^\circ$ (in Äther)

Die Herausspaltung des Broms aus dem Bromid geschah durch Kochen desselben in 60-proz. Eisessig, dem etwas Äther zugesetzt worden war, mit verkupferten Zinkspänen. Für 2 g Bromid verwendeten wir 25 g Kupferzink; die Reaktion dauerte 12 Stunden. Hierauf wurde der gebildete Kohlenwasserstoff ausgeäthert, der Ätherextrakt mit Wasser und Bicarbonat gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Zwecks Reduktion der durch die Bromwasserstoffabspaltung im Kohlenwasserstoff erzeugten Doppelbindung unterwarfen wir den Kohlenwasserstoff der Hydrierung mit Platin und Wasserstoff und destillierten ihn hierauf im Hochvakuum. Der gesättigte Kohlenwasserstoff ist ein klares, farbloses Öl. Sdp. _{0,16} 244—250°. Er besitzt schwache optische Aktivität.

$\alpha_D = +0,09^\circ$ $l = 1,0$ $[\alpha]_D = +0,51^\circ$ (in Äther)

C ₄₀ H ₇₈	Ber. C 85,93	H 14,07%
	Gef. „ 86,20	„ 14,69%

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Pflanzenfarbstoffe XXXIV. Dihydro-lycopin

von P. Karrer und R. Morf.

(3. VI. 31.)

Durch Reduktion von Lycopin mit Aluminiumamalgam gelingt es, ein Dihydroderivat herzustellen, das aus Petroläther bei niederer Temperatur in mikroskopischen, zu Drusen vereinigten Nadelchen krystallisiert. Das Krystallpulver des Dihydro-lycopins besitzt ziegelrote Farbe; die Lösung in Petroläther erscheint hellgelb, diejenige in Schwefelkohlenstoff etwas dunkler. Die zweimal aus Petroläther umkrystallisierte Verbindung erweicht oberhalb 60° und schmilzt gegen 70° völlig zusammen. Sie wird von Petroläther, Benzol, Äther und Schwefelkohlenstoff leicht, von Alkohol nur sehr wenig gelöst.

Die Absorptionsbanden des Dihydro-lycopins sind, verglichen mit denjenigen des Lycopins, in Schwefelkohlenstoff nach dem kurzwelligen Ende des Spektrums verschoben, in Petroläther liegen sie fast gleich.

Lycopin in CS ₂ :	554—540, 514—500
Dihydro-lycopin in CS ₂ :	506—495, 457—446 m μ

Diese Mischung bromierter Kohlenwasserstoffe besass schwache Rechtsdrehung.

Gef. C = 80,75% H = 8,84% Br = 9,23%
 $\alpha = +0,18$ $l = 1,0$ $c = 0,2$ $[\alpha]_D = +0,9^\circ$ (in Äther)

Die Herausspaltung des Broms aus dem Bromid geschah durch Kochen desselben in 60-proz. Eisessig, dem etwas Äther zugesetzt worden war, mit verkupferten Zinkspänen. Für 2 g Bromid verwendeten wir 25 g Kupferzink; die Reaktion dauerte 12 Stunden. Hierauf wurde der gebildete Kohlenwasserstoff ausgeäthert, der Ätherextrakt mit Wasser und Bicarbonat gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Zwecks Reduktion der durch die Bromwasserstoffabspaltung im Kohlenwasserstoff erzeugten Doppelbindung unterwarfen wir den Kohlenwasserstoff der Hydrierung mit Platin und Wasserstoff und destillierten ihn hierauf im Hochvakuum. Der gesättigte Kohlenwasserstoff ist ein klares, farbloses Öl. Sdp. _{0,16} 244—250°. Er besitzt schwache optische Aktivität.

$\alpha_D = +0,09^\circ$ $l = 1,0$ $[\alpha]_D = +0,51^\circ$ (in Äther)
 $C_{40}H_{78}$ Ber. C 85,93 H 14,07%
 Gef. „ 86,20 „ 14,69%

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Pflanzenfarbstoffe XXXIV. Dihydro-lycopin

von P. Karrer und R. Morf.

(3. VI. 31.)

Durch Reduktion von Lycopin mit Aluminiumamalgam gelingt es, ein Dihydroderivat herzustellen, das aus Petroläther bei niederer Temperatur in mikroskopischen, zu Drusen vereinigten Nadelchen krystallisiert. Das Krystallpulver des Dihydro-lycopins besitzt ziegelrote Farbe; die Lösung in Petroläther erscheint hellgelb, diejenige in Schwefelkohlenstoff etwas dunkler. Die zweimal aus Petroläther umkrystallisierte Verbindung erweicht oberhalb 60° und schmilzt gegen 70° völlig zusammen. Sie wird von Petroläther, Benzol, Äther und Schwefelkohlenstoff leicht, von Alkohol nur sehr wenig gelöst.

Die Absorptionsbanden des Dihydro-lycopins sind, verglichen mit denjenigen des Lycopins, in Schwefelkohlenstoff nach dem kurzwelligen Ende des Spektrums verschoben, in Petroläther liegen sie fast gleich.

Lycopin in CS₂: 554—540, 514—500
 Dihydro-lycopin in CS₂: 506—495, 457—446 m μ

Dihydro-lycopin scheint wie Dihydro-croetin und Dihydro-bixin sehr autoxydabel zu sein und ist überaus leicht veränderlich; selbst nach kurzem Aufbewahren im Vakuum wird ein Teil der Substanz in Petroläther und Schwefelkohlenstoff unlöslich. Die oben angegebenen Schmelzpunkte und Absorptionsspektren beziehen sich auf ganz frische Präparate, doch sind sie bei der Zersetzlichkeit der Substanz trotzdem mit einer gewissen Unsicherheit behaftet.

Experimentelles.

1,8 g Lycopin wurden in 100 cm³ Äther gelöst und dazu ca. 80 g amalgamierte Aluminiumspäne gegeben; durch Zugabe von etwas Wasser wurde starke Wasserstoffentwicklung hervorgerufen, wobei die Reduktion des Farbstoffes alsbald begann. Nach ca. 90 Minuten war die rote Lycopinfarbe völlig verschwunden und hatte einer hellgelben Platz gemacht. Hierauf gossen wir die Ätherlösung ab, extrahierten die Amalgamrückstände wiederholt mit demselben Lösungsmittel und dampften die vereinigten Flüssigkeiten im Vakuum ein. Der Rückstand wurde in ca. 3 cm³ Petroläther gelöst und diese Lösung durch eine Kohlendioxyd-Aceton-Mischung stark abgekühlt; nach wenigen Augenblicken begann die Krystallisation des Dihydro-lycopins. Es wurde bei tiefer Temperatur abgesaugt und hernach erneut aus 5 cm³ Petroläther umkrystallisiert. Ausbeute 0,5 g.

0,1214 g Subst. nahmen bei der katalytischen Hydrierung 48,1 cm³ Wasserstoff auf (0°, 760 mm). Zur Absättigung von 10 Doppelbindungen sind 50,0 cm³ erforderlich.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Untersuchungen über den Kork V. Phloionsäure

von Fritz Zetzse und Moritz Bähler.

(I. VI. 31.)

*Gilson*¹⁾ hat aus dem Gemisch der Korkfettsäuren neben der Phellonsäure eine halbflüssige Säure, die er Suberinsäure nannte, und eine weitere feste Säure, die Phloionsäure vom Smp. 121° isoliert. Sie zeichnet sich von den anderen Korkfettsäuren durch ihre Wasserlöslichkeit aus. Als Bruttoformel stellte er C₁₁H₂₂O₃ auf. Nach ihm haben *Scurti* und *Tommasi*²⁾ erneut diese Säure untersucht und sind zu einer Bruttoformel C₂₅H₄₆O₆ gekommen, die sie als Tricarbonsäure in C₂₂H₄₃(COOH)₃ glaubten auflösen zu können.

¹⁾ *Gilson*, La Subérine et les cellules du liège, Diss. Strassburg 1890.

²⁾ *Scurti* und *Tommasi*, G. **46**, 159 (1916).

Dihydro-lycopin scheint wie Dihydro-croetin und Dihydro-bixin sehr autoxydabel zu sein und ist überaus leicht veränderlich; selbst nach kurzem Aufbewahren im Vakuum wird ein Teil der Substanz in Petroläther und Schwefelkohlenstoff unlöslich. Die oben angegebenen Schmelzpunkte und Absorptionsspektren beziehen sich auf ganz frische Präparate, doch sind sie bei der Zersetzlichkeit der Substanz trotzdem mit einer gewissen Unsicherheit behaftet.

Experimentelles.

1,8 g Lycopin wurden in 100 cm³ Äther gelöst und dazu ca. 80 g amalgamierte Aluminiumspäne gegeben; durch Zugabe von etwas Wasser wurde starke Wasserstoffentwicklung hervorgerufen, wobei die Reduktion des Farbstoffes alsbald begann. Nach ca. 90 Minuten war die rote Lycopinfarbe völlig verschwunden und hatte einer hellgelben Platz gemacht. Hierauf gossen wir die Ätherlösung ab, extrahierten die Amalgamrückstände wiederholt mit demselben Lösungsmittel und dampften die vereinigten Flüssigkeiten im Vakuum ein. Der Rückstand wurde in ca. 3 cm³ Petroläther gelöst und diese Lösung durch eine Kohlendioxyd-Aceton-Mischung stark abgekühlt; nach wenigen Augenblicken begann die Krystallisation des Dihydro-lycopins. Es wurde bei tiefer Temperatur abgesaugt und hernach erneut aus 5 cm³ Petroläther umkrystallisiert. Ausbeute 0,5 g.

0,1214 g Subst. nahmen bei der katalytischen Hydrierung 48,1 cm³ Wasserstoff auf (0°, 760 mm). Zur Absättigung von 10 Doppelbindungen sind 50,0 cm³ erforderlich.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Untersuchungen über den Kork V. Phloionsäure

von Fritz Zetzse und Moritz Bähler.

(I. VI. 31.)

*Gilson*¹⁾ hat aus dem Gemisch der Korkfettsäuren neben der Phellonsäure eine halbflüssige Säure, die er Suberinsäure nannte, und eine weitere feste Säure, die Phloionsäure vom Smp. 121° isoliert. Sie zeichnet sich von den anderen Korkfettsäuren durch ihre Wasserlöslichkeit aus. Als Bruttoformel stellte er C₁₁H₂₂O₃ auf. Nach ihm haben *Scurti* und *Tommasi*²⁾ erneut diese Säure untersucht und sind zu einer Bruttoformel C₂₅H₄₆O₆ gekommen, die sie als Tricarbonsäure in C₂₂H₄₃(COOH)₃ glaubten auflösen zu können.

¹⁾ *Gilson*, La Subérine et les cellules du liège, Diss. Strassburg 1890.

²⁾ *Scurti* und *Tommasi*, G. **46**, 159 (1916).

Auch wir haben unschwer eine Säure vom Smp. 121° aus den Korkfettsäuren der Fraktion L isolieren können¹⁾, die auf Grund ihrer Eigenschaften mit der Phloionsäure identisch sein musste. Doch kamen wir zu Analysendaten, die von denen der obigen Autoren abwichen. Wir vermuteten deshalb, dass die Säure noch nicht rein sei. Doch oftmaliges Umkrystallisieren aus Wasser, Essigester und Eisessig änderte den Schmelzpunkt nicht. Auch als wir die Säure in den Methylester verwandelten und diesen nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus 80-proz. Methanol verseiften, zeigte die wiedergewonnene Säure den unveränderten Schmelzpunkt. Endlich gelang es uns, durch Umkrystallisieren aus Methanol, die Säure doch noch weiter zu reinigen und ihren Schmelzpunkt auf 124° zu bringen. Die Rohsäure kann auch über das Bleisalz gereinigt werden, das in siedendem Methanol unlöslich ist, während die Bleisalze der Begleitsäuren sich lösen. Der Hauptanteil dieser Begleiter scheint aus Phloionolsäure zu bestehen. Aus 5,5 g Rohphloionsäure erhielten wir 5,0 g Phloionsäure = 1,5 % der Korkfettsäuren und 0,4 % des Rohkorkes.

Die Säure ist in Eisessig gelöst brombeständig, also gesättigter Natur, worauf bereits der hohe Schmelzpunkt hinweist. Als Bruttoformel ergab sich: $C_{18}H_{34}O_6$. Die Titration mit alkoholischer Kalilauge wies auf eine Dicarbonsäure hin. Endgültig gestützt wurde diese Auffassung durch die Analyse des Methylesters (Smp. $77-78^{\circ}$), die Bestimmung seines Methoxylgehaltes und seines Molekulargewichtes. Die Phloionsäure ist demnach eine Dicarbonsäure der C_{18} -Reihe. Da es höchst wahrscheinlich ist, dass sie eine normale Kohlenstoffkette besitzt, darf sie als Dioxy-hexadecamethylen-dicarbonsäure aufgefasst werden. Die Stellung der Oxygruppen bleibt noch offen, zumal bisher keine derartige Säure in der Literatur beschrieben ist, die einen Vergleich ermöglichte. Sie bildet eine ölige Acetylsäure, die nicht näher untersucht wurde.

Experimenteller Teil.

Phloionsäure.

Die aus der Fraktion L erhaltene Rohphloionsäure vom Smp. 121° wird in Methanol (1 g Säure in 4 cm³ Methanol) durch Erwärmen gelöst und bei Raumtemperatur stehen gelassen. Im Laufe einiger Tage scheiden sich derbe, kompakte, farblose Tafeln vom Smp. 124° ab, die abgesaugt und mit wenig eiskaltem Methanol nachgewaschen werden. Erneutes Umkrystallisieren aus Methanol oder absolutem Äthylalkohol, in dem die Säure sehr viel löslicher ist, ändert den Schmelzpunkt nicht mehr.

¹⁾ F. Zetzsche und G. Sonderegger, Helv. **14**, 638 (1931).

In heissem Eisessig und Essigester ist sie leicht löslich, sehr wenig löslich dagegen in siedendem Äther, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. 100 Teile siedendes Wasser lösen 0,16 Teile Säure. Ihre Alkalisalze sind leicht löslich in Wasser, die NaOH—G-K¹⁾ liegt bei 20%. Das Bleisalz ist nahezu unlöslich in siedendem Methanol und Alkohol, wenig löslich in heissem Eisessig. Das Natriumsalz ist schwerlöslich in Methanol.

Die Angabe *Gilson's*²⁾, dass die Phloionsäure beim längeren Lagern über Schwefelsäure in ein Anhydrid übergeht, können wir nicht bestätigen. Weder nach monatelangem Aufbewahren über Phosphorpentoxyd, noch nach 24stündigem Trocknen im Vakuum bei 100°, ebenfalls über Pentoxyd, konnte eine Veränderung beobachtet werden.

0,2094 g Subst. gaben 0,4806 g CO ₂ und 0,1866 g H ₂ O
0,1879 g Subst. verbrauchten 9,98 cm ³ 0,1-n. alkoh. KOH.
C ₁₈ H ₃₄ O ₆ Ber. C 62,38 H 9,90% Äquiv.-Gew. 173
Gef. „ 62,59 „ 9,97% „ 178

Zur Gewinnung der in den Methanollutterlaugen enthaltenen erheblichen Menge Phloionsäure bedient man sich entweder der Schwerlöslichkeit des Natrium- oder des Bleisalzes in diesem Lösungsmittel. Hierzu werden in der Mutterlauge einige Stücke Ätznatron unter Erwärmen gelöst und das ausgeschiedene Natriumsalz nach dem Erkalten abfiltriert und mit verdünnter Salzsäure durch Erwärmen zersetzt. Die gebildete Säure wird abfiltriert, ausgewaschen und wieder aus Methanol umkrystallisiert. Über das Bleisalz wird die Säure gereinigt, indem die Mutterlaugen in der Siedehitze mit einer alkoholischen Bleiacetatlösung versetzt und nach kurzem Kochen heiss filtriert werden. Der Rückstand wird mit heissem Methanol ausgewaschen, getrocknet und mit verdünnter Schwefelsäure digeriert. Nach dem Erkalten wird der Niederschlag abfiltriert und mit 50-proz. Methanol ausgekocht. Aus dem Filtrate scheidet sich die Phloionsäure in feinen Nadeln vom Smp. 123° aus. Aus dem Filtrate der Bleisalzfallung scheidet sich beim Erkalten wenig eines Bleisalzes aus, aus dem eine Säure vom Smp. 94° erhalten wird, während ein Teil der Verunreinigungen als leicht lösliche Bleisalze im Methanol bleibt und als freie Säure einen Schmelzpunkt von 64° aufweist.

Phloionsäure-dimethylester.

1 g Phloionsäure wird in 25 cm³ Methanol gelöst und in der Siedehitze 1 Stunde lang trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach 4stündigem Stehen wird die Lösung in 200 cm³ Eiswasser eingegossen. Der Ester fällt fein krystallin aus. Er wird abfiltriert,

¹⁾ G-K = Grenzkonzentration.

²⁾ *Gilson*, l. c.

getrocknet und aus 10 cm³ 70-proz. Methanol umkrystallisiert. Man erhält ihn so in Form durchsichtiger gezählter Tafeln vom Smp. 77—78°.

5,06 mg Subst. gaben 11,92 mg CO₂ und 4,52 mg H₂O
 0,1241 g Subst. gaben 0,1543 g AgJ
 0,0111 g Subst., gelöst in 0,1087 g Campher, gaben $\Delta = 11^\circ$
 0,0058 g Subst., gelöst in 0,0684 g Campher, gaben $\Delta = 9^\circ$
 C₂₀H₃₈O₆ Ber. C 64,12 H 10,23 OCH₃ 16,55% Mol.-Gew. 374
 Gef. „ 64,26 „ 10,00 „ 16,41% „ 371,376

Bern, Institut für organische Chemie.

Untersuchungen über den Kork VI. Phloionolsäure

von Fritz Zetzsche und Moritz Bähler.

(1. VI. 31.)

Die Trennung des Korkfettsäuregemisches hatte uns in der Fraktion K₆¹⁾ eine bisher unbekannte Korkfettsäure vom Smp. 99—100° ergeben, die wegen ihrer Ähnlichkeit mit der Phloionsäure Phloionolsäure genannt wurde. Auch mit ihr hatten wir, wie mit der Phloionsäure, einige Schwierigkeiten, bis wir das geeignete Krystallisationsmittel gefunden hatten. Da sie ähnliche Löslicheitseigenschaften wie die Phloionsäure aufweist, haben wir sie schliesslich wie diese aus Methanol umkrystallisiert und sie so mit einem Smp. 104° erhalten, der auch nach weiterem Umkrystallisieren konstant blieb. Am besten kann sie aber durch Umlösen aus 80-proz. Äthylalkohol gereinigt werden. Wir erhielten durch systematisches Aufarbeiten der Mutterlaugen aus den 6,7 g Rohsäure 6,0 g reine Phloionolsäure = 1,7 % der Korkfettsäuren und 0,5 % des Rohkorkes.

Als Bruttoformel ergab sich C₁₈H₃₆O₅. Die Säure erwies sich durch ihre Brombeständigkeit als gesättigt und durch die Titration mit alkoholischer Kalilauge als einbasisch. Analyse und Molekulargewichtsbestimmung des Methylesters (Smp. 77°) bestätigten diese Befunde. Wir haben damit neben der Phloionsäure, die als Dioxyhexadekamethylen-dicarbonensäure aufzufassen ist²⁾, eine zweite Säure der C₁₈-Reihe unter den Bausteinen des Suberins festgestellt. Da auch die Phloionolsäure höchst wahrscheinlich eine unverzweigte Kohlenstoffkette besitzen dürfte, ist sie als Trioxy-stearinsäure anzusehen. In welchem genetischen Zusammenhange sie mit der Phloionsäure steht, wird die im Gange befindliche Konstitutionsermittlung der beiden Säuren zeigen. Vorläufig sei gesagt, dass die

¹⁾ Helv. 14, 641 (1931).

²⁾ Helv. 14, 847 (1931).

getrocknet und aus 10 cm³ 70-proz. Methanol umkrystallisiert. Man erhält ihn so in Form durchsichtiger gezählter Tafeln vom Smp. 77—78°.

5,06 mg Subst. gaben 11,92 mg CO₂ und 4,52 mg H₂O
 0,1241 g Subst. gaben 0,1543 g AgJ
 0,0111 g Subst., gelöst in 0,1087 g Campher, gaben Δ = 11°
 0,0058 g Subst., gelöst in 0,0684 g Campher, gaben Δ = 9°
 C₂₀H₃₈O₆ Ber. C 64,12 H 10,23 OCH₃ 16,55% Mol.-Gew. 374
 Gef. „ 64,26 „ 10,00 „ 16,41% „ 371,376

Bern, Institut für organische Chemie.

Untersuchungen über den Kork VI. Phloionolsäure

von Fritz Zetzsche und Moritz Bähler.

(1. VI. 31.)

Die Trennung des Korkfettsäuregemisches hatte uns in der Fraktion K₆¹⁾ eine bisher unbekannte Korkfettsäure vom Smp. 99—100° ergeben, die wegen ihrer Ähnlichkeit mit der Phloionsäure Phloionolsäure genannt wurde. Auch mit ihr hatten wir, wie mit der Phloionsäure, einige Schwierigkeiten, bis wir das geeignete Krystallisationsmittel gefunden hatten. Da sie ähnliche Löslicheitseigenschaften wie die Phloionsäure aufweist, haben wir sie schliesslich wie diese aus Methanol umkrystallisiert und sie so mit einem Smp. 104° erhalten, der auch nach weiterem Umkrystallisieren konstant blieb. Am besten kann sie aber durch Umlösen aus 80-proz. Äthylalkohol gereinigt werden. Wir erhielten durch systematisches Aufarbeiten der Mutterlaugen aus den 6,7 g Rohsäure 6,0 g reine Phloionolsäure = 1,7 % der Korkfettsäuren und 0,5 % des Rohkorkes.

Als Bruttoformel ergab sich C₁₈H₃₆O₅. Die Säure erwies sich durch ihre Brombeständigkeit als gesättigt und durch die Titration mit alkoholischer Kalilauge als einbasisch. Analyse und Molekulargewichtsbestimmung des Methylesters (Smp. 77°) bestätigten diese Befunde. Wir haben damit neben der Phloionsäure, die als Dioxyhexadecamethylen-dicarbonssäure aufzufassen ist²⁾, eine zweite Säure der C₁₈-Reihe unter den Bausteinen des Suberins festgestellt. Da auch die Phloionolsäure höchst wahrscheinlich eine unverzweigte Kohlenstoffkette besitzen dürfte, ist sie als Trioxy-stearinsäure anzusehen. In welchem genetischen Zusammenhange sie mit der Phloionsäure steht, wird die im Gange befindliche Konstitutionsermittlung der beiden Säuren zeigen. Vorläufig sei gesagt, dass die

¹⁾ Helv. 14, 641 (1931).

²⁾ Helv. 14, 847 (1931).

Phloionolsäure mit keiner der bisher bekannten Trioxy-stearinsäuren identisch ist. Es sind dies die ϑ , ι , λ -Trioxy-stearinsäuren¹⁾, die aus Ricinol- bzw. Ricinelaidinsäure durch Oxydation mit Permanganat erhalten wurden, vom Smp. 140°, 110—111° und 114—115°, sowie eine Trioxy-stearinsäure, die aus Sativinsäure erhalten wurde²⁾, mit dem Smp. 134°, und der die Konstitution einer ι , λ , μ -Trioxy-stearinsäure zugeschrieben wird.

Von der Phloionsäure unterscheidet sich die Phloionolsäure am auffälligsten durch die Löslichkeit ihres Bleisalzes in warmem Methanol, Alkohol und Eisessig, durch die grössere Löslichkeit ihres Natriumsalzes in Alkohol, sowie durch die niedrige NaOH—G-K. von 3% und KOH—G-K von 5%, die ja auch zu ihrer Auffindung in der Fraktion K der Korkfettsäuren führte.

Erwähnenswert ist, dass die Phloionolsäure bei unserm Trennungsgange in der Fraktion der alkohollöslichen Bleisalze sich befindet, obwohl ihr Bleisalz in kaltem Alkohol nur wenig löslich ist. Die Gegenwart dieser Lösungsgenossen erhöht also die Löslichkeit soweit, dass die Trennung der Phloionolsäure von der Phloionsäure nahezu vollständig ist.

Erwähnt sei ferner, dass die Phloionolsäure nicht nur ein Bestandteil des Suberins ist, sondern auch des Cutins zu sein scheint. *Legg und Wheeler*³⁾ haben aus dem durch Zerlegung des Cutins von *Agave americana* mit alkoholischer Kalilauge erhaltenem Fettsäuregemisch eine Säure isoliert, deren Identität mit Phloionsäure ihnen möglich erschien. Doch weisen die Eigenschaften dieser Säure eher auf die Phloionolsäure hin, denn die aus dem Cutin erhaltene Säure ist einbasisch (Ag-salz gef. Ag 26,3%, ber. für Ag-salz der Phloionolsäure 24,6%, der Phloionsäure 38,5%), ihr Kaliumsalz ist schwer löslich in Wasser, die Analyse des Äthylesters gab C 66,9; H 11,6%, ber. für Phloionsäure-diäthylester C 65,6; H 10,3%, für Phloionolsäure-äthylester C 66,6; H 11,2%. Ihr Schmelzpunkt wird allerdings zu 107—108° angegeben, doch kann dieser höhere Schmelzpunkt durch nicht genügende Reinheit bedingt sein, denn wir fanden, dass z. B. ein Gemisch gleicher Teile Phloion- und Phloionolsäure nach geringem Sintern erst bei 119—120° schmolz (Schmelzpunkt der Phloionsäure 124°). Jedenfalls ist die von ihnen isolierte Säure keine Phloionsäure.

Experimenteller Teil.

Phloionolsäure.

Die aus der Fraktion K₆ gewonnene Roh-phloionolsäure wird wiederholt aus Methanol (1 g Säure auf 4 cm³ Methanol), Essigester oder 80-proz. Alkohol umkrystallisiert.

¹⁾ *Beulstein*, **3**, 414 (1921).

²⁾ *E. Reinger*, Ber. Pharm. Ges. **32**, 124 (1922).

³⁾ *Soc.* **127**, 1419 (1925).

Die Gewinnung der in den Mutterlaugen in erheblicher Menge verbleibenden Säure gelingt am besten, indem diese zur Trockne verdampft werden und der gelbliche Rückstand mit 30-proz. Natronlauge erwärmt wird, bis alles in Lösung gegangen ist. Beim Erkalten scheidet sich das Natriumsalz feinkrystallin aus. Es wird durch ein Glasfilter abgesaugt, mit 30-proz. Lauge gewaschen und mit verdünnter Salzsäure zerlegt. Die so erhaltene Säure hat nach zweimaligem Umlösen aus 80-proz. Alkohol den Smp. 104° .

Die Säure krystallisiert aus 80-proz. Alkohol in zu Rosetten vereinigten Nadeln. Sie ist in der Siedehitze zu 0,22% in Wasser löslich, aus dem sie in feinen Nadeln ausfällt. Sie ist schwer löslich in Äther, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. Ihre Alkalisalze sind schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Methanol und Alkohol. Ihr Bleisalz ist löslich in warmem Alkohol und Eisessig.

Sie schmilzt bei 104° , wobei sie beim Erstarren in eine enantiomorphe Form übergeht, die bereits bei 95° schmilzt, die sich aber im Laufe von 15 Stunden wieder in die hochschmelzende Form umwandelt.

Die acetylierte Säure konnte bisher nicht krystallin erhalten werden.

4,982 mg Subst.	gaben 11,875 mg CO_2	und 4,85 mg H_2O
0,0993 g Subst.	verbrauchten 2,91 cm^3 0,1-n. alkoh. KOH	
0,1198 g Subst.	verbrauchten 3,51 cm^3 0,1-n. alkoh. KOH	
$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_5$	Ber. C 65,01 H 10,92% Äquiv.-Gew. 332	
	Gef. „ 65,02 „ 10,89% „ 341, 341	

Phloionolsäure-methylester.

1 g Säure wurde in 50 cm^3 Methanol gelöst und in der Siedehitze mit Chlorwasserstoff behandelt. Nach dem Erkalten und mehrstündigem Stehen wurde in 200 cm^3 Eiswasser gegossen. Der ausgeschiedene Ester wurde zweimal aus 70-proz. Methanol umkrystallisiert. Er bildet derbe Krystalle, die bei 77° schmelzen.

5,07 mg Subst.	gaben 12,23 mg CO_2	und 4,85 mg H_2O
0,0120 g Subst.	gelöst in 0,0627 g Campher,	gaben $\Delta = 22$
$\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{O}_5$	Ber. C 65,85 H 11,06% Mol.-Gew. 346	
	Gef. „ 65,81 „ 10,70% „ 348	

Bern, Institut für organische Chemie.

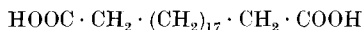
Untersuchungen über den Kork VII. Phellogensäure (Beitrag zum Verhalten der α -Oxysäuren in der Kalischmelze).

von Fritz Zetzsche und Moritz Bähler.

(3. VI. 31.)

Bei der Kalischmelze der Phellonsäure erhielt *v. Schmidt*¹⁾ eine Phellogensäure genannte zweibasische Säure vom Smp. 121°, bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure eine Iso-phellogensäure genannte zweibasische Säure vom Smp. 100°. Mit der endgültigen Aufklärung der Konstitution der Phellonsäure als α -Oxy-behensäure $C_{22}H_{44}O_3$ fällt natürlich die Auffassung der Phellogen- und Iso-phellogensäure als substituierte Pimelin- bzw. Malonsäure dahin, die *v. Schmidt* annahm, da er der Phellonsäure cyclische Struktur zuwies. Es kann sich vielmehr bei der Phellogensäure nur um eine Säure der Polymethylenreihe handeln. *Von Schmidt* hatte sie in die C_{21} -Reihe gestellt. Danach konnte sie nur die Nonadeka-methylen-dicarbonsäure sein. Immerhin war es auch möglich, dass in der Kalischmelze aus der α -Oxy-behensäure zwei C-Atome entfernt wurden und dass die Phellogensäure die Oktadeka-methylen-carbonsäure sei. Die Analysen *v. Schmidt's* stimmen besser auf die C_{21} -Säure.

Zur Klärung dieser Frage haben wir erneut das Verhalten der Phellonsäure in der Kalischmelze untersucht. Da die Schmelzpunkte der C_{20} - und C_{21} -Säure fast identisch sind und unsere bisherigen Erfahrungen mit den Korkfettsäuren gezeigt haben, dass die Gewinnung reiner Säuren mit Schwierigkeiten verknüpft sein kann, haben wir, um anfangs davon unabhängig zu sein, vor allem Wert darauf gelegt, die bei der Oxydation der Phellonsäure in Form von Kohlendioxyd abgespaltenen C-Atome quantitativ zu bestimmen. Dies gelingt unter Einhaltung bestimmter Bedingungen: Vermeidung von Temperatur über 350° und Festlegung der Dauer der Kalischmelze für alle Versuche auf 20 Minuten recht gut. So konnte nachgewiesen werden, dass nur ein Kohlenstoffatom als Kohlendioxyd aboxydiert wird. Somit muss die Phellogensäure die Nonadekamethylen-dicarbonsäure



sein. Diese Säure ist bereits von *Fairweather*²⁾, von *Ruzicka*³⁾ und von *Chuit*⁴⁾ synthetisiert worden. Letzterer hat sie mit dem höchsten

¹⁾ M. 25, 277 (1904).

²⁾ Proc. Roy. Soc. Edinburgh 46, 71 (1926).

³⁾ Helv. 11, 670 (1928).

⁴⁾ Helv. 12, 850 (1929).

Schmelzpunkt von 123° erhalten und gibt den Schmelzpunkt des Methylesters zu 65,5° an.

Die aus der Kalischmelze in fast theoretischer Ausbeute erhaltene Säure zeigte den Smp. 119—120°. Da anzunehmen war, dass die Hauptverunreinigung in geringen Mengen nicht umgesetzter Phellonsäure bestand, haben wir das Kaliumsalz der Phellogensäure, das ja ähnliche Löslichkeitseigenschaften wie das der kürzlich von uns als Begleiter der Phellonsäure aufgefundenen Eikosan-dicarbon-säure¹⁾ haben musste, ebenfalls mit Alkohol-Benzol (3:1) ausgekocht. Die aus dem so gereinigten Kaliumsalze gewonnene Säure hatte den Smp. 121°, der durch Umkrystallisieren aus Essigester und Chloroform auf 124° stieg. Der daraus hergestellte Dimethylester schmilzt bei 68—69°, also etwas höher als der von *Chuit* dargestellte.

Erwähnt sei, dass der Mischschmelzpunkt zwischen Eikosan- und Nonadekan-dicarbon-säure keinerlei Depression aufweist, auch das Gemisch der beiden Methylester dieser Säuren (68—69° und 72°) gibt keine Depression, sondern schmilzt bei 68—70°.

Die durch Oxydation mit Salpetersäure aus der Phellogensäure erhaltene sogenannte Iso-phellogensäure dürfte nur eine weitgehend verunreinigte Phellogensäure sein.

Dass n. α -Oxyfettsäuren in der Kalischmelze in um ein Kohlenstoffatom ärmere Dicarbonsäuren übergehen, ist bisher nicht beobachtet worden. Allerdings ist das Beobachtungsmaterial auf diesem Gebiete u. W. sehr klein²⁾. Da die Oxy-myristinsäure unter diesen Säuren bisher die höchste Kohlenstoffanzahl aufweist, haben wir unter den gleichen Bedingungen wie die Phellonsäure die α -Oxy-stearin- und α -Oxy-arachinsäure umgesetzt. Beide Säuren gehen, wie die niedrigeren Homologen ausschliesslich in die um ein Kohlenstoff ärmere Mono-carbonsäure über, die auf diesem Wege leicht und besonders rein zu erhalten sind.

Zur Deutung dieses Verhaltens der Phellonsäure gegenüber ihren niederen Homologen kann man sich derselben Vorstellungen bedienen, die *Ruzicka*³⁾ für die erleichterte Bildung höherer Ringketone entwickelt hat. Es kann angenommen werden, dass sich mit steigender Gliedzahl die Enden der Kohlenstoffkette immer mehr nähern, so dass von C₂₂ an der Abstand so klein geworden ist, dass die endständige Methylgruppe durch Induktion von Seiten der COOH- bzw. COOH · CHOH-Gruppe den Charakter einer „sauren Methylen-Gruppe“ erhält und mit oxydiert wird.

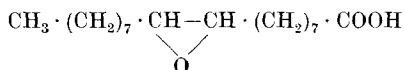
Den Übergang einer Monocarbon-fettsäure in eine Dicarbon-fettsäure, allerdings ohne Kohlenstoffverlust, in der Kalischmelze

¹⁾ Helv. **14**, 642 (1931).

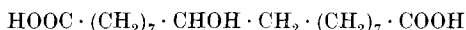
²⁾ F. Rochussen, Bericht der Schimmel & Co. A.G. **1929**, 181.

³⁾ Helv. **13**, 1166 (1930).

haben bisher nur *Rondel* und *Le Sueur*¹⁾ beobachtet, die aus der β,ι -Dioxystearinsäure neben der Oxido-stearinsäure



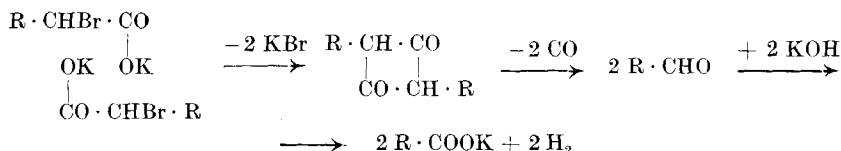
die Mono-oxy-dicarbonssäure



erhielten. Ob auch hier sterische Momente ausschlaggebend sind, bleibt vorläufig offen, bis wir an Hand umfangreicheren Materials darüber entscheiden können.

In diesem Zusammenhange sei noch auf die erwähnte Arbeit von *Rochussen* eingegangen. Er hat das Verhalten von α -halogenierten Fettsäuren in der Kalischmelze untersucht und dabei am Beispiel der Myristin-, Laurin-, Undecyl- und Caprylsäure beobachtet, dass als Hauptprodukt meistens die um zwei C-Atome ärmere Säure entsteht, dass daneben aber auch die Säuren C_{n-1} und C_{n-3} gebildet werden.

Die Bildung der Säuren C_{n-2} ist u. E. zutreffend interpretiert, indem als Hauptreaktion bei der Einwirkung geschmolzenen Kaliumhydroxydes die α,β -ungesättigte Säure entsteht, die oxydativ in die um zwei C-Atome ärmere Säure gespalten wird. Für das Auftreten der C_{n-3} -Säure kann der Autor keine Erklärung geben. Wir möchten deren Bildung so erklären, dass auf Grund der Untersuchungen von *Fittig* u. A.²⁾ auch unter dem Einfluss geschmolzenen Ätzkalis die Doppelbindung von α,β teilweise nach β,γ verschoben wird. Die oxydative Aufspaltung der $\Delta\beta,\gamma$ -Säure führt dann zur Säure C_{n-3} . Das Auftreten der C_{n-1} -Säuren wird von *Rochussen* nun durch Bildung und Zersetzung von Lactiden zur Diskussion gestellt:



Diese Erklärung erscheint uns unwahrscheinlich, da Lactide bei so hoher Temperatur nicht alkalibeständig sein können. Ausserdem haben wir das abgespaltene Kohlenstoffatom nicht als Kohlenoxyd, sondern quantitativ als Kohlendioxyd angetroffen³⁾. Zu-

¹⁾ Soc. **79**, 1313 (1901).

²⁾ Lit. Zusammenstellung: *Beilstein* **2**, 397 (1920).

³⁾ Man könnte natürlich für das Auftreten von CO_2 statt CO nach der Interpretation von *Rochussen* den sekundären Übergang von CO in CO_2 über $\text{HCOOK} + \text{KOH} \longrightarrow \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2$ annehmen.

Die eingetragene Phellonsäure verwandelt sich in eine zähe Masse. Bei 330° tritt deutliche Gasentwicklung auf. Nach dem Erkalten wird der Schmelzkuchen zerkleinert und mit viel Wasser erhitzt. Das unlöslich bleibende Kaliumsalz wird durch ein Glasfilter abgesaugt, mit verdünnter Kalilauge gewaschen und mit verdünnter Salzsäure einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die ausgeschiedene Säure wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Sie schmilzt bei 119—120°.

Die Rohsäure wurde nun über das Kaliumsalz genau so gereinigt, wie wir es für die Eikosan-dicarbonsäure Helv. 14, 644 (1931) beschrieben haben. Die aus dem gereinigten Kaliumsalze erhaltene Säure schmilzt bei 121—122°. Sie wird erst aus Chloroform, dann aus Essigester umkrystallisiert, aus dem sie in faserigen Tafeln vom Smp. 124° erhalten wird.

4,373 mg Subst. gaben 11,365 mg CO₂ und 4,42 mg H₂O

C ₂₁ H ₄₀ O ₄	Ber. C 70,73	H 11,31%
Gef. „	70,90	„ 11,31%

Auf dieselbe Weise wird aus der α -Oxy-stearinsäure die Margarinsäure und aus der α -Oxy-arachinsäure die Nonadekansäure erhalten. Bei diesen Säuren wird nach dem Lösen des Schmelzkuchens in Wasser angesäuert und bis zum Schmelzen der ausgeschiedenen Säuren erhitzt. Nach dem Erkalten werden die erstarrten Säuren auf Fliesspapier getrocknet, mit Ligroin in der Wärme gelöst und von einem sehr kleinen unlöslichen Teil abfiltriert. Beim Stehen im Kühlschrank krystallisieren die Säuren aus. Schmelzpunkt der Margarinsäure 61°.

Die Nonadekansäure wird in kurzen, verfilzten, derben Nadeln vom Smp. 69° erhalten.

0,1212 g Subst. gaben 0,3388 g CO₂ und 0,1400 g H₂O

C ₁₉ H ₃₈ O ₂	Ber. C 76,43	H 12,84%
Gef. „	76,24	„ 12,93%

Nonadekan-dicarbonsäure-dimethylester (Phellogensäure-dimethylester).

1 g Phellogensäure wird in 50 cm³ Methanol gelöst und in der Siedehitze eine Stunde lang Chlorwasserstoff eingeleitet. Beim Erkalten scheidet sich der Ester grösstenteils aus. Er wird abfiltriert und aus Methanol umkrystallisiert. Farblose verfilzte Blättchen von Smp. 68—69°.

4,677 mg Subst. gaben 12,374 mg CO₂ und 4,83 mg H₂O

3,299 mg Subst. gaben 3,84 mg AgJ

0,0276 g Subst., gelöst in 0,1166 g Campher, gaben $\Delta = 24,5^\circ$

C ₂₃ H ₄₄ O ₄	Ber. C 71,83	H 11,52	OCH ₃ 16,1%	Mol.-Gew. 384
Gef. „	72,18	„ 11,56	„ 15,4%	„ 386

Bern, Institut für organische Chemie.

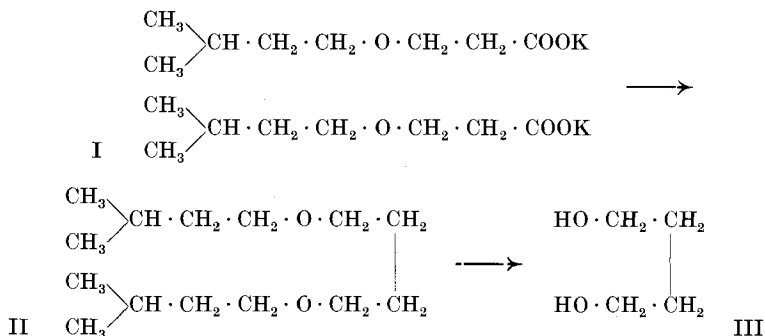
Über die Kolbe'sche Synthese bei der β -Isoamyl-oxy-propionsäure

von Fr. Fichter und Albert Schnider¹⁾.

(10. V. 31.)

1. Einleitung.

*Jules Hamonet*²⁾ hat die Synthese des normalen di-primären Butylen-glykols = Butan-diols-1,4 (III) verwirklicht durch Elektrolyse des Kaliumsalzes der β -Isoamyl-oxy-propionsäure (I), wobei die Kolbe'sche Elektrosynthese den Di-isoamyläther des Butan-diols-1,4 (II) ergab:



Die Synthese verläuft nach *Hamonet* mit etwa 50% Ausbeute; analoge Versuche mit γ -Oxybuttersäure schlugen fehl.

Es interessierte uns nun zu prüfen, ob die Elektrosynthese auch im vorliegenden Fall nachgeahmt werden kann durch thermische Zersetzung des entsprechenden Peroxyds.

Die Darstellung der nötigen Ausgangsmaterialien erfolgte auf den von *Hamonet* beschrittenen Wegen.

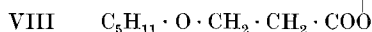
β -Chlorpropionsäure-isoamylester (IV) entsteht durch viertelstündiges Erwärmen von β -Chlorpropionsäure mit wasserfreiem (Gährungs-) Isoamylalkohol auf 150°, Abdestillieren des abgeschiedenen Wassers im Vakuum bei 40° und Wiederholen der Operationen unter Zusatz von neuem wasserfreiem Isoamylalkohol. Sdp._{12 mm} 87°; Ausbeute 97%.

¹⁾ Kurzer Auszug aus dem II. Teil der Diss. A. Schnider, Basel 1930. Kurze vorläufige Mitteilungen über einzelne Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung siehe Tr. Am. Electrochem. Soc. **56**, 471 (1929); Z. El. Ch. **35**, 710 (1929); frühere Publikationen siehe ferner Helv. **13**, 103, 1428 (1930).

²⁾ C. r. **132**, 259–261 (1901); Bl. [3] **33**, 513 (1905).

Der β -Isoamyl-oxy-propionsäure-isoamylester (V) wird aus dem vorigen durch allmähliches Eintragen in eine gekühlte isoamylalkoholische Lösung von Natrium-isoamylalkoholat und nachheriges Zersetzen mit verdünnter Salzsäure erhalten. Sdp._{12 mm} 125°; Sdp._{760 mm} 260—261°. Ausbeute gut.

Der Ester wird mit dem dreifachen Volumen 3-n. Natronlauge¹⁾ unter starkem Rühren erwärmt, wobei der freiwerdende Isoamylalkohol abdestilliert; die β -Isoamyl-oxy-propionsäure (VI) wird durch Schwefelsäure freigemacht, von der wässrigen Lösung abgetrennt und die letztere zur Gewinnung kleiner gelöster Mengen der Säure mit Äther extrahiert. Sdp._{12 mm} 135°; Sdp._{750 mm} 250—251°. Ausbeute 80%.



2. Darstellung des Peroxyds der β -Isoamyl-oxy-propionsäure.

β -Isoamyl-oxy-propionyl-chlorid (VII) wird dargestellt durch Eintragen der berechneten Menge Phosphorpentachlorid in kleinen Anteilen in β -Isoamyl-oxy-propionsäure. Das Reaktionsprodukt wird zweimal rektifiziert, um alles Phosphoroxychlorid zu entfernen; es siedet unter 12 mm Druck bei 82° und bildet eine stechend riechende farblose Flüssigkeit, die sich bei längerem Stehen auch im zugeschmolzenen Gefäß dunkel färbt.

0,5110 g Subst. gaben bei der Zersetzung mit Wasser 0,4100 g AgCl

0,3820 g Subst. gaben nach *Carius* 0,3001 g AgCl

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Cl}$ Ber. Cl 19,86%

Gef. „ 19,85; 19,44%

Di-(β -isoamyl-oxy-propionyl)-peroxyd (VIII). Die besten Ausbeuten ergibt die Behandlung einer Mischung von je 2,5 g β -Isoamyl-oxy-propionyl-chlorid und 2,27 g Pyridin²⁾ mit tropfenweisem Zusatz von 1,2 cm³ 30-proz. Wasserstoffperoxyd unter wirksamer Rührung und Kühlung. Nachher wird das Pyridin mit verdünnter Salzsäure aufgelöst, und das sich abscheidende Peroxyd im Vakuum-exsikkator bei 30° getrocknet; Ausbeute 2,1 g. Zur Titration wurde die Substanz in Aceton gelöst und unter gelinder Erwärmung in einer Stöpselflasche mit angesäuerter Kaliumjodidlösung in Reaktion gebracht. Es ist wahrscheinlich, dass das Peroxyd infolge der Einwirkung des Wassers stets etwas Persäure enthält. Ein Tropfen des Peroxyds, auf dem Spatel erhitzt, verpufft unter Feuererscheinung.

0,4898 g Subst. verbrauchten 25,11 cm³ 0,1005-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_6$ Ber. akt. O 5,03%

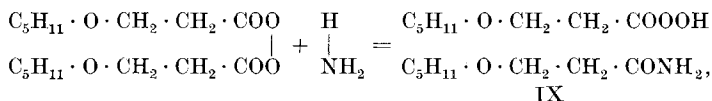
Gef. „ „ 4,12%

Peroxydgehalt 81,9 %

¹⁾ statt der von *J. Hamonet* verwendeten, langsam wirkenden Natriumcarbonatlösung.

²⁾ Vgl. *H. Gelissen*, Proefschrift, Delft 1925, S. 45.

β -Isoamyl-oxy-propionamid (IX). Um das Di-(β -isoamyl-oxy-propionyl)-peroxyd zu charakterisieren, unterwarfen wir es der von *H. Gelissen*¹⁾ mit soviel Erfolg an Peroxyden studierten Aminolyse nach



indem je 0,52 g Peroxyd (Gehalt 72,7%) mit 0,8 g 25-proz. Ammoniaklösung geschüttelt wurden, bis alles klar gelöst war; während der Reaktion entweicht reichlich Stickstoff infolge Oxydation des Ammoniaks durch die Persäure. Durch Extraktion mit Äther wird das β -Isoamyl-oxy-propionamid isoliert, das nach dem Umkrystallisieren aus warmem Alkohol weisse, seidenglänzende Blättchen vom Smp. 65° bildet. Ausbeute je 0,15 g.

0,3044 g Subst.	gaben	0,6730 g CO ₂	und	0,2931 g H ₂ O
0,3660 g Subst.	gaben	29,0 cm ³ N ₂	(18°, 734 mm)	
C ₈ H ₁₇ O ₂ N	Ber.	C 60,32	H 10,77	N 8,80%
	Gef.	„ 60,29	„ 10,74	„ 8,78%

3. Thermische Zersetzung des Di-(β -isoamyl-oxy-propionyl)-peroxyds.

Kohlendioxydbestimmung. Das Di-(β -isoamyl-oxy-propionyl)-peroxyd wurde in dünnwandigen Glasgefässen abgewogen, in eine Bronzebombe von ca. 110 cm³ Inhalt eingeschlossen und durch Eintauchen in ein 300° heisses Ölbad explodiert. Das entstandene Gas wurde durch Öffnen des *Le Rossignol*-Ventils abgelassen. Die Bronzebombe trägt ein bis zum Boden reichendes Rohr mit einem zweiten Feinregulierhahn, mit Hilfe dessen nach erzieltm Druckausgleich das Lumen der Bombe mit kohlendioxydfreier Luft ausgewaschen wurde. Die qualitative Untersuchung der Explosionsgase ergab neben dem Hauptbestandteil Kohlendioxyd etwas Kohlenoxyd und ganz wenig Äthylen. Die quantitative Bestimmung des Kohlendioxyds im Kaliapparat wurde in einer Reihe von Versuchen jeweils mit frisch analysiertem Peroxyd durchgeführt und ergab beispielsweise:

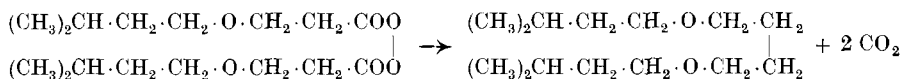
0,4021 g Subst.	verbrauchten	22,58 cm ³ 0,1-n. Na ₂ S ₂ O ₃
C ₁₆ H ₃₀ O ₆	Ber.	akt. O 5,03%
	Gef.	„ „ 4,49%
		Peroxydgehalt 89,3%
5,0177 g Subst.	gaben bei der Explosion	1,0460 g CO ₂
C ₁₆ H ₃₀ O ₆	Ber.	CO ₂ theor. 1,3874 g
	Ber.	bei 89,3% Gehalt 1,2389 g
		Ausbeute 84,3%

¹⁾ *H. Gelissen* und *P. H. Hermans*, B. 59, 67 (1926).

Di-isoamyläther des Butan-diol-1,4 aus Di-(β -isoamyl-oxy-propionyl)-peroxyd. Die Rückstände in der Bombe von drei Explosionsversuchen mit je 4,5 g Peroxyd (85% Gehalt) wurden mit Äther aufgenommen, von Verunreinigungen abfiltriert, mit Soda-lösung geschüttelt zur Entfernung von β -Isoamyl-oxy-propionsäure (ca. 2 g) und nach dem Trocknen und Verjagen des Äthers das hinterbleibende Öl (9,5 g) zuerst unter gewöhnlichem Druck und dann im Vakuum fraktioniert.

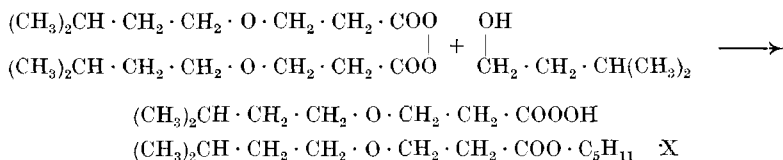
- I. 0,2 g Isovaleraldehyd, Sdp. ca. 100°, kenntlich am Geruch und an der Bildung einer Natriumbisulfitverbindung;
 II. 1,8 g Isoamylalkohol, Sdp. 130°;
 III. 0,25 g β -Isoamyl-oxy-propionsäure-isoamylester, Sdp. 12 mm 122—125°.
 0,2301 g Subst. gaben 0,7500 g CO₂ und 0,2310 g H₂O
 C₁₃H₂₆O₃ Ber. C 67,66 H 11,39%
 Gef. „ 67,55 „ 11,28%
 IV. 2,0 g Sdp. 12 mm 125—130° }
 V. 4,12 g Sdp. 12 mm 130—135° } 6,12 g Di-isoamyläther des Butan-diol-1,4.
 Vorfraktion: 0,1101 g Subst. gaben 0,2950 g CO₂ und 0,1279 g H₂O
 C₁₄H₃₀O₂ Ber. C 72,97 H 13,13%
 Gef. „ 73,07 „ 12,99%
 Hauptfraktion: 0,1011 g Subst. gaben 0,2706 g CO₂ und 0,1170 g H₂O
 0,1213 g Subst. gaben 0,3240 g CO₂ und 0,1400 g H₂O
 C₁₄H₃₀O₂ Ber. C 72,97 H 13,13%
 Gef. „ 72,99; 72,84 „ 12,95; 12,91%

Die Hauptreaktion bei der explosiven Zersetzung des Di-(β -isoamyl-oxy-propionyl)-peroxyds verläuft demgemäss nach



und zwar geht sie angesichts der komplizierten Molekel bemerkenswert glatt; die erhaltenen 6,12 g Di-isoamyläther des Butan-diol-1,4 betragen 73% der theoretischen Ausbeute (8,3 g) aus den angewandten 13,5 g Peroxyd (85-proz.).

Das Nebenprodukt Isoamylalkohol entstammt einer Spaltung der Molekel an der Alkyloxygruppe, und der Isovaleraldehyd ist aus dem Alkohol infolge von Oxydation durch das Peroxyd oder die Persäure entstanden; der Ester (X) kann durch Reaktion zwischen dem Alkohol und dem Peroxyd sich gebildet haben:



1,4-Di-jodbutan. Zur näheren Charakterisierung des durch Explosion erhaltenen Butan-diol-1,4-di-isoamyläthers wurden 4 g desselben unter Kühlung mit Jodwasserstoffgas gesättigt; s e gingen dadurch nach *J. Hamonet*¹⁾ unter Abspaltung von Isoamyljodid über in 1,4-Di-jodbutan. Ausbeute 4,2 g; Sdp._{15 mm} 125—127°; Smp. + 6°; wird beim Stehen braun.

0,2838 g Subst. gaben nach *Curius* 0,4290 g AgJ

C ₄ H ₈ J ₂	Ber. J 81,90%
	Gef. „ 81,70%

Butan-diol-1,4-dibenzoat. 2 g des eben beschriebenen 1,4-Di-jodbutans wurden in 30 g Äther gelöst und nach *J. Hamonet* mit Silberbenzoat (3 g) am Rückflusskühler erwärmt, dann vom festen Rückstand getrennt, mit Thiosulfat von Jod befreit, hierauf der Äther verdunstet und der krystallisierte Rückstand nochmals aus Äther und etwas Alkohol umkrystallisiert. Smp. 82°.

0,4000 g Subst. gaben 1,0620 g CO₂ und 0,2160 g H₂O

C ₁₈ H ₁₈ O ₄	Ber. C 72,45	H 6,08%
	Gef. „ 72,40	„ 6,04%

4. Zusammenfassung.

Die von *J. Hamonet* entdeckte *Kolbe*'sche Elektrosynthese des Di-isoamyläthers des Butan-diol-1,4 lässt sich durch Darstellung des Di-(β -isoamyl-oxy-propionyl)-peroxyds und explosive Zersetzung desselben rein chemisch nachahmen, und zwar in recht glattem Verlauf, was als weitere Stütze der Peroxydtheorie der *Kolbe*'schen Elektrosynthese betrachtet werden darf.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, April 1930.

¹⁾ loc. cit.

Oxydationen mit Fluor XVIII¹⁾. Einwirkung von Fluor auf Cer(III)sulfat und auf Jodate

von Fr. Fichter und Vicenta Arnal.

(4. VI. 31.)

1. Cer(III)sulfat und Fluor.

Die Oxydation von Ce^{III} -ion zu Ce^{IV} -ion verlangt ein Potential von +1,6 Volt und ist somit durch Fluor spielend leicht zu verwirklichen; aber die in wässriger Lösung unvermeidliche gleichzeitige Bildung von Wasserstoffperoxyd steckt der Ansammlung von Cer(IV)salz eine Grenze. Eine weitere Schwierigkeit bietet die Ausfällung von schwer löslichem schleimigem Cer(III)fluorid, $2 \text{CeF}_3 + \text{H}_2\text{O}^2)$, durch die mit dem Fluorgas eingeführte oder aus ihm in der wässrigen Lösung erzeugte Flussäure. Diese Fällung kann durch einen genügend grossen Überschuss von Schwefelsäure verhindert werden, der aber seinerseits die Löslichkeit des Cer(III)sulfats herabsetzt. Die Bedingungen, unter denen die Oxydation gelingt, sind dadurch ziemlich eng begrenzt; die Konzentration an Schwefelsäure muss ca. 8-n. sein (40 g SO_4'' in 100 cm^3 Lösung). Selbst in so saurer Lösung fällt etwas Cer(III)fluorid aus, doch stört es weder die Oxydation durch Fluor, noch die Analyse der Lösung, die mit Hilfe von überschüssigem titriertem Wasserstoffperoxyd und Zurücktitrieren mit Kaliumpermanganat nach v. Knorre³⁾ durchgeführt wurde.

Auffallend bei der Fluorierung der Cer(III)sulfatlösung ist der Umstand, dass die Gelbfärbung sehr langsam auftritt; sie erreicht ihr Maximum erst nachträglich, nach Unterbrechung des Fluorstromes, nach 3- bis 4stündigem Stehen, und blasst dann wieder ab. Nach zwei Tagen ist die gelbe Farbe völlig verschwunden; dafür ist dann stets etwas Wasserstoffperoxyd nachweisbar.

Käufliches Cer(III)sulfat wurde in Wasser von 0° gelöst und 76,92 cm^3 einer Lösung mit 23,08 cm^3 konz. Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,84 vermischt. Die Lösung enthielt dann 0,993 g Ce^{\cdots} und 39,90 g SO_4'' in 100 cm^3 . Von ihr wurden für jeden Versuch 26 cm^3 angewandt. Die Temperatur wurde durch Eisküh-

¹⁾ XVII, vgl. Helv. 13, 1200 (1930).

²⁾ Jolin, Bl. [2] 21, 533 (1876).

³⁾ B. 33, 1924 (1900).

lung auf + 2 bis + 4° gehalten; die Lösung wurde während des Fluorierens lebhaft gerührt. Vor jeder Versuchsserie wurde die Konzentration des Fluorgases jodometrisch gemessen.

Tabelle I.

Vers. Nr.	Dauer Min.	Fluor cm ³ Na ₂ S ₂ O ₃		Cer(IV)sulfat			Oxydationseffekt	
		0,155-n.	0,1-n.	cm ³ KMnO ₄ 0,1337-n. in 10 cm ³	0,1-n. in 26 cm ³	0,1-n. in 26 cm ³	bez. auf F ₂	bez. auf Ce···
1	20	34,6	53,6	0,20	0,52	0,69	1,29%	
2	20	46,4	71,9	0,40	1,04	1,39	1,93%	
3	20	70,5	109,3	0,85	2,21	2,95	2,69%	16%
4	40	138,2	213,9	—	—	—	—	—
5	50	199,0	308,45	—	—	—	—	—

Um durch höhere Konzentration der Ce···-salzlösung die Ausbeute zu verbessern, wurde das käufliche Cer(III)sulfat entwässert, und dann in Eiswasser gelöst, wodurch konzentriertere Lösungen mit bis zu 40 g Ce₂(SO₄)₃ in 100 cm³ erhalten werden können¹⁾. Um die Erwärmung beim Mischen mit Schwefelsäure zu verhindern, wurde eine verdünnte Säure aus 30 cm³ konz. Schwefelsäure und 75 cm³ Wasser hergestellt, auf — 4° abgekühlt, und tropfenweise die Cerosulfatlösung hinzugegeben; so erhielten wir nach Filtration eine Lösung mit 1,93 g Ce··· und 40,28 g SO₄'' in 100 cm³. Zur Fluorierung kamen wieder je 26 cm³, die Temperatur wurde auf + 2 bis + 4° gehalten.

Tabelle II.

Vers. Nr.	Dauer Min.	Fluor cm ³ Na ₂ S ₂ O ₃		Cer(IV)sulfat			Oxydationseffekt	
		0,155-n.	0,1-n.	cm ³ KMnO ₄ 0,1337-n. in 10 cm ³	0,1-n. in 26 cm ³	0,1-n. in 26 cm ³	bez. auf F ₂	bez. auf Ce···
6	10	63,3	98,11	0,74	1,92	2,57	2,6%	7,57%
7	25	71,3	110,5	0,85	2,10	2,95	2,7%	8,69%
8	15	93,5	144,9	0,76	1,98	2,65	1,8%	7,80%
9	20	124,6	193,1	0,76	1,98	2,65	1,3%	7,80%
10	30	186,9	289,7	0,74	1,92	2,57	0,8%	7,57%

Obschon die Konzentration an Ce··· in der Lösung fast das Doppelte beträgt gegenüber der ersten Versuchsserie, so ist doch die erzielte Maximalkonzentration an Ce··· jetzt nicht höher, und sie wird in beiden Fällen mit derselben Fluormenge erreicht.

¹⁾ Muthmann, Roelig, Z. anorg. Ch. 16, 450 (1898).

Um zu ermitteln, ob durch andere Temperaturen ein besseres Ergebnis zu erzielen ist, wurden drei weitere Versuche angesetzt, wobei das Lösungsvolumen 26 cm³ betrug, die Fluorierungsdauer 25 Minuten, und die Fluormenge 71,35 cm³ 0,155-n. Na₂S₂O₃ oder 110,5 cm³ 0,1-n. Na₂S₂O₃.

Tabelle III.

Versuchs-Nr.	Temperatur	Cer(IV)salz			Oxydationseffekt	
		cm ³ KMnO ₄ 0,1337-n. in 10 cm ³	in 26 cm ³	0,1-n. in 26 cm ³	bez. auf F ₂	bez. auf Ce···
11	+ 2 bis + 4°	0,85	2,10	2,95	2,67%	8,45%
12	22° bis 27°	0	0	0	—	—
13	— 8° bis — 6°	0,65	1,69	2,36	2,13%	6,95%

Die früher gewählte Temperatur von 2—4° ist somit die günstigste.

Wir haben schon weiter oben darauf hingewiesen, dass auffallenderweise die durch das Cer(IV)sulfat verursachte gelbe Färbung nach der Entfernung der zu oxydierenden Lösung vom Fluorapparat noch zunimmt. Man bekommt den Eindruck, dass nicht das Fluor, sondern ein von ihm in der Lösung erzeugter Stoff eigentlich das Oxydationsmittel ist. Diese Annahme liess sich leicht beweisen, indem ein gleiches Volumen 8-n. Schwefelsäure gleich lang fluoriert und dann mit der Cer(III)sulfatlösung vereinigt wurde. Nach einer halben Stunde zeigte sich eine Gelbfärbung, die im Verlauf von 3—4 Stunden noch zunahm, um schliesslich wieder abzublassen¹⁾. Allerdings erhält man auf diesem indirekten Wege nur eine geringere Konzentration an Ce(IV)sulfat; 10 cm³ Lösung verbrauchten 0,57 cm³ 0,1337-n. KMnO₄, entsprechend 1,482 cm³ für 26 cm³ bzw. 1,98 cm³ 0,1-n. KMnO₄. Aber man muss berücksichtigen, dass die Bedingungen bei dieser Versuchsanordnung ungünstiger sind. Wenn das intermediär entstehende eigentliche Oxydationsmittel das labile Schwefeltetroxyd SO₄²⁾ ist, so kann es bei gleichzeitiger Anwesenheit von Cer(III)sulfat die Oxydation fortlaufend nach der Gleichung



bewirken, während es, wenn man es vorher für sich in Schwefelsäure darstellt, infolge seiner Unbeständigkeit zerfällt, bevor es mit dem Cer(III)sulfat zusammenkommt.

¹⁾ Vgl. damit die Oxydationswirkungen fluorierter Schwefelsäure, welche *Fr. Fichter* und *K. Humpert*, *Helv.* **9**, 602 (1926), beschrieben haben.

²⁾ *Helv.* **13**, 378 (1930).

Zusammenfassend können wir somit feststellen, dass die Oxydation von Cer(III)sulfat zu Cer(IV)sulfat durch Fluorgas möglich ist, dass aber die geringe Konzentration der Ausgangslösung an Ce^{+++} , die unvermeidliche Bildung von Wasserstoffperoxyd mit seiner Reduktionswirkung und die Notwendigkeit des Arbeitens in ziemlich starker Schwefelsäure wegen der Gefahr der Fällung von Cer(III)-fluorid die Ausbeute in niederen Beträgen halten, und dass endlich, nach allen Beobachtungen, das Fluor nur indirekt durch Vermittlung von Schwefeltetroxyd auf das Cer(III)salz einwirkt.

2. Jodate und Fluor.

In der XII. Mitteilung¹⁾ wurde über die Oxydation alkalischer Kaliumchloratlösung zu Kaliumperchlorat mit Hilfe von Fluor berichtet. Wir haben nun diese Oxydationsmethode auch auf Kaliumjodat ausgedehnt.

Obwohl theoretisch die Umwandlung von freier Jodsäure zu Perjodsäure durch Fluor auf Grund der Oxydationspotentiale durchaus möglich wäre, so ist sie doch praktisch unausführbar. Denn Perjodsäure wird durch das unvermeidliche Wasserstoffperoxyd augenblicklich reduziert²⁾. Man beobachtet beim Einleiten von Fluor in eine Lösung von Jodsäure eine lebhafte Sauerstoffentwicklung, die höchst wahrscheinlich von der Reaktion



herrührt, indem Jodsäure zu Perjodsäure oxydiert, diese aber durch das gleichzeitig entstehende Wasserstoffperoxyd wieder reduziert wird.

Da beim Einleiten von Fluor in Schwefelsäure kein Wasserstoffperoxyd, sondern Ozon entsteht, so fluorierten wir nun Mischungen von Jodsäure und Schwefelsäure in verschiedenen Verhältnissen und Konzentrationen, mit Überschuss der einen oder der anderen Komponente, aber immer mit demselben Ergebnis: Sauerstoffentwicklung, Fehlen von Perjodsäure, Gegenwart von Wasserstoffperoxyd.

Wir kamen so zum Schluss, dass Jodsäure die Bildung von Wasserstoffperoxyd aus Fluor und Wasser stark begünstigt, und stellten darum Messungen über die Menge des durch Fluor in Jodsäurelösungen erzeugten Wasserstoffperoxyds an.

¹⁾ Helv. 12, 309 (1929).

²⁾ S. Tanatar, B. 32, 1015 (1899).

Tabelle IV.

Vers. Nr.	Dauer Min.	Fluor cm ³ Na ₂ S ₂ O ₃		Wasserstoffperoxyd cm ³ KMnO ₄ 0,1337-n.			Oxyda- tions- effekt bez. auf F ₂
		0,155-n.	0,1-n.	in 1 cm ³	0,1-n.	i. Totalvol.	
A. Kozenration der Jodsäure 0,3502-n. Volumen 25 cm ³							
14	15	39,75	61,6	1,27	1,70	42,5	68,5%
15	30	79,50	123,2	1,62	2,10	52,18	42,6%
16	45	124,51	192,9	2,30	3,07	70,61	36,6%
17	60	171,3	265,5	1,92	2,57	56,54	21,3%
18	75	218,1	338,1	1,65	2,20	46,20	13,7%
19	90	264,9	410,6	1,53	2,05	41,0	9,9%
20	105	333,7	517,1	1,52	2,03	38,57	7,5%
21	120	402,7	624,2	1,07	1,43	25,74	4,1%
22	135	471,7	731,1	1,11	1,48	25,16	3,4%
23	150	540,7	838,1	0,89	1,19	19,04	2,3%
24	165	609,7	945,1	0,5	0,67	10,05	1,1%
25	195	678,7	1052,0	0,75	1,00	14,00	1,3%
B. Konzentration der Jodsäure 1,0208-n. Volumen 35 cm ³							
26	10	70,4	109,1	0,82	1,09	38,15	
27	20	140,8	218,2	1,43	1,91	64,94	
28	30	211,0	327,0	1,52	2,03	66,99	
29	45	316,6	490,7	2,00	2,67	85,57	
30	55	386,8	599,5	2,30	3,08	95,48	
31	70	492,4	763,2	2,20	2,94	88,23	
32	85	598,0	926,9	2,12	2,83	82,19	
33	100	703,6	1090,6	1,82–1,73	2,43–2,31	68,12–62,45 ¹⁾	
34	115	772,7	1197,7	1,22	1,63	42,40	
35	130	841,9	1305,0	0,95	1,27	31,79	
36	160	911,0	1410,0	0,82	1,09	29,75	

Diese Messungen ergeben also, dass ganz ähnlich wie Perchlorsäure²⁾ auch Jodsäure die Bildung von Wasserstoffperoxyd durch Fluor begünstigt, ja die in Tabelle IV B in Vers. 30 in 55 Minuten erreichte Maximalkonzentration geht mit 95,5 cm³ 0,1-n. KMnO₄ auf 31 cm³ Lösung noch über die mit 50 cm³ 0,356-n. HClO₄-Lösung erreichte Höchstzahl von 80,3 cm³ hinaus. Aber über den Bildungsmechanismus können wir hier so wenig etwas Bestimmtes aussagen wie in jenem Fall. Es ist wahrscheinlich, dass zunächst ein Jodsäureperoxyd J₂O₆ entsteht, das mit Wasser in Jodsäure und die echte Jodpersäure O₂J · O · O · H zerlegt wird, wobei die letztere unter Rückbildung von Jodsäure Wasserstoffperoxyd liefern kann.

¹⁾ Zweimal in einem Zwischenraum von 3 Stunden analysiert.

²⁾ Vgl. Helv. **12**, 312 (1929).

Nur in stark alkalischer Lösung gelingt es, Kaliumperjodat aus Kaliumjodat mit Fluor darzustellen. Setzt man von Anfang an einen grossen Alkaliüberschuss zu, so ist die Löslichkeit des Jodats durch Massenwirkung vermindert. Ist andererseits die Alkalimenge zu gering, so wird die Lösung durch das Fluor neutralisiert und die Zerstörung des Perjodats durch Wasserstoffperoxyd tritt ein. Um beide Übelstände zu vermeiden, wurde am Anfang die Alkalikonzentration auf ca. 2-n. eingestellt, und nach dem Herausnehmen jeder für die Analyse bestimmten Portion von 5 cm³ 2 cm³ konz. Kalilauge zugegeben.

Tabelle V.

Vers. Nr.	Dauer Min.	Fluor cm ³ Na ₂ S ₂ O ₃		KJO ₄ 0,2643-n. in 5 cm ³	cm ³ Na ₃ AsO ₃		Konz. KJO ₄	Ausbeute bez. auf F ₂
		0,155-n.	0,1-n.		0,1-n.	im Total- vol.		
A. 35 cm ³ einer Lösung, die 2,1089-n. ist an KOH und 0,5448-n. an KJO ₃ ; Temperatur zwischen 15 und 20°; Wasserkühlung.								
37	15	53,8	83,39	2,74	7,24	50,68	0,1448-n.	60,7%
38	31	118,5	183,7	5,00	13,21	84,54	0,2643-n.	46,0%
39	49	204,7	317,3	3,85	10,17	58,98	0,2035-n.	18,6%
40	59	258,5	400,7	3,20	8,45	43,94	0,1691-n.	10,9%
B. 35 cm ³ einer Lösung, die 2,109-n. ist an KOH und 1,0562-n. an KJO ₃ .								
41	20	87,7	135,9	7,13	18,84	131,88	0,3769-n.	96,8%
42	35	153,4	237,8	8,75	23,23	148,00	0,4645-n.	62,2%
43	50	219,2	339,7	9,11	24,08	139,62	0,4815-n.	41,1%
44	70	306,9	475,7	7,34	19,4	100,86	0,3880-n.	21,2%

Die höchste Konzentration an Perjodat erreichte in Tabelle V A mit 0,2643-n. eine Ausbeute von 48,5%, in Tabelle V B mit 0,4815-n. eine Ausbeute von 45,6%, so dass diese Oxydation besser verläuft als die Darstellung von Perchlorat aus Chlorat.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, Dezember 1930.

Commission de Réforme de la Nomenclature de Chimie organique¹⁾.

Rapport définitif de la Commission.

(28. IV. 31.)

Introduction.

Dans le domaine de la chimie organique, il est possible de donner plusieurs noms au même composé. Cet état de choses a, d'un côté, le grand avantage de permettre l'expression claire de la pensée et de faciliter la mise en évidence des analogies de structure dans tous les cas où cela est utile. Mais, d'autre part, la multiplicité des noms attribués à une même substance constitue un obstacle sérieux à la composition des tables de matières.

En 1892 déjà, cette difficulté a été ressentie, et le Congrès célèbre de Genève, où 34 des chimistes les plus autorisés de 9 pays de l'Europe ont créé la nomenclature genevoise, a voulu y remédier en posant comme règle 1 de son mémoire: « A côté des procédés habituels de nomenclature, il sera établi pour chaque composé organique un nom officiel, permettant de le retrouver sous une rubrique unique dans les tables et les dictionnaires » Comme on le sait, cette intention du Congrès de Genève n'a pas été réalisée. La nomenclature genevoise n'a été suffisamment élaborée que pour les composés acycliques. D'ailleurs, même pour beaucoup de ceux-ci, et encore plus pour les autres, son application crée des noms beaucoup trop compliqués. C'est pour cette cause vraisemblablement, que la Commission de 1892 n'a pas complété son travail.

Aujourd'hui, une nomenclature officielle pour les tables des matières, qui était désirable il y a quarante ans, est devenue parfaitement inutile pour les raisons suivantes:

1^o En 1918 une nouvelle édition du *Beilstein* a commencé à paraître; cet admirable ouvrage facilite singulièrement les recherches bibliographiques. 2^o Le problème est résolu par les tables de formules qui sont maintenant en usage dans nombre de revues chimiques, dans les *Chemical Abstracts* et dans le *Chemisches Zentralblatt*.

Cependant, la nomenclature genevoise a été d'une grande valeur pour la chimie organique. Car ses idées fondamentales sont d'une grande importance au point de vue systématique pour toute l'étendue de la chimie organique. La classification du *Beilstein* s'en est inspirée.

Les noms créés par la nomenclature de Genève sont incommodes dans la plupart des cas et peu pratiques pour l'usage courant. A juste titre, la rédaction du *Beilstein* aussi bien que celles des autres répertoires ne les ont pas employés seuls, mais y ont ajouté les dénominations couramment en usage.

Or, une réforme de ces dénominations s'imposait de plus en plus; car le nombre de composés augmentait sans cesse dans une mesure extraordinaire et leurs inventeurs, quoique s'appuyant autant que possible sur l'usage, adoptaient une nomenclature peu heureuse et même, dans quelques cas, incorrecte.

C'est pour éviter l'influence fâcheuse de cet état de choses que l'*Union Internationale de Chimie* a nommé en 1922, sur la proposition de Sir *William Pope*, un Comité de Travail afin d'étudier la réforme de la nomenclature en chimie organique, comité composé de délégués des rédactions des grandes revues chimiques. Comme membres furent alors choisis: MM. *Crane*, *Greenaway* et *Marquis*, représentant les *Chemical Abstracts*, le *Journal*

¹⁾ Le secrétariat général de l'Union internationale de Chimie nous prie de publier ce rapport définitif, adopté par le Conseil de l'Union internationale dans sa séance du 19 septembre 1931, tenue à Liège. Comparez à ce sujet *Helv.* **12**, 1012 (1929) et **13**, 401 (1930).
La Réd.

of the Chemical Society of London et le *Bulletin de la Société chimique de France*. Ce Comité fut chargé de faire un rapport et de le soumettre à la Commission de l'Union, qui l'approuva. L'année suivante, ce Comité fut élargi par des représentants de la *Gazzetta chimica (Paternó)*, des *Helvetica Chimica Acta (Pictet)* et du *Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas (Holleman)*. Ce dernier fut choisi comme président, M. Marquis comme secrétaire.

Au cours des années, ce Comité subit les changements suivants: M. Crane fut remplacé par M. Patterson. M. Greenaway (assisté par M. Gibson) se retira et fut remplacé par M. Barger. M. Paternó fut bientôt remplacé par M. Peratoner, mais une maladie l'empêcha de prendre part aux séances. Après sa mort regrettée, la Société Chimique Italienne nomma M. Mario Betti, qui cependant ne put prendre part à la rédaction du Rapport (voyez ci-dessous), mais fut néanmoins présent à la huitième Conférence de Varsovie en 1927, à la neuvième de La Haye (1928), et à la dixième de Liège (1930) dans lesquelles on a discuté et en partie modifié ledit Rapport. M. Pictet se retira et fut remplacé par M. Karrer. A Liège fut aussi présent M. Prager, rédacteur du *Beilstein*, nommé par le Verband deutscher chemischer Vereine comme son représentant dans le Comité.

Dans les années 1924—28, ce Comité eut plusieurs réunions à Paris; le résultat de son travail consigné dans un rapport fut présenté à La Haye en 1928 à la Commission pour la réforme de la nomenclature de chimie organique de l'Union. Il proposait quelques modifications qui furent examinées à nouveau par le Comité de Travail. Le rapport ainsi amendé fut discuté dans la réunion en 1930 de la Commission de Liège et fut ensuite adopté à l'unanimité.

Ce rapport ne veut ni intervenir dans la rédaction du *Beilstein*, ni dans celle des *Chemical Abstracts*, ouvrages qui ont suivi leurs propres systèmes de nomenclature depuis plusieurs années, lesquels sont d'ailleurs fort analogues aux règles adoptées maintenant. Avec sa composition, le Comité a eu plutôt pour but de suivre l'usage d'aussi près que possible (voyez règle 1 ci-dessous), de l'enregistrer en proposant en même temps quelques simplifications et en éliminant des noms incorrects. Il espère que le système de nomenclature souple ainsi créé sera utilisé de plus en plus par les auteurs de mémoires et de traités de chimie organique ainsi que dans l'enseignement oral et que les rédacteurs des revues en recommanderont l'emploi autant que possible.

Règles.

Index: I. Généralités. — II. Hydrocarbures: 1. Hydrocarbures saturés; 2. Hydrocarbures non saturés; 3. Hydrocarbures cycliques. — III. Composés hétérocycliques fondamentaux. — IV. Fonctions simples. — V. Fonctions complexes. — VI. Radicaux. — VII. Numérotage.

I. Généralités.

1. Il sera apporté le moins de changements possible à la terminologie universellement adoptée.
2. Il est décidé de ne s'occuper, pour le moment, que de la nomenclature des composés de constitution connue, et de remettre à plus tard la question des corps de constitution imparfaitement connue.
3. La forme précise des mots, des terminaisons, etc., qui seront prescrits dans les règles, devra être adaptée au génie de chaque langue par les sous-comités.

II. Hydrocarbures.

4. La désinence *ane* est adoptée pour les hydrocarbures saturés. Les hydrocarbures à chaîne ouverte porteront le nom générique d'*alcane*s.
5. Les noms actuels des quatre premiers hydrocarbures normaux saturés (méthane, éthane, propane, butane) sont conservés. On emploiera les noms tirés des nombres grecs ou latins pour ceux qui ont plus de quatre atomes de carbone.

6. Les hydrocarbures à chaîne arborescente sont considérés comme dérivés des hydrocarbures normaux; on rapportera leur nom à la chaîne normale la plus longue qu'on puisse établir dans la formule, en y ajoutant la désignation des chaînes latérales. En cas d'ambiguïté, ou si cela donne un nom plus simple, on prendra comme chaîne fondamentale celle qui comportera le maximum de substitutions dans cette chaîne.

7. Dans le cas de plusieurs chaînes latérales, l'ordre dans lequel ces chaînes seront énoncées correspondra à leur ordre de complication. La chaîne qui a le plus grand nombre d'atomes secondaires et tertiaires sera considérée comme la plus compliquée. L'ordre alphabétique pourra aussi être suivi dans ce cas.

8. Dans les hydrocarbures non saturés à chaîne ouverte possédant une seule double liaison, on remplacera la terminaison *ane* de l'hydrocarbure saturé correspondant par la terminaison *ène*; s'il y a deux doubles liaisons, on terminera en *diène*, etc. Ces hydrocarbures porteront le nom générique d'*ulcènes*, *alcadiènes*, *alcatriènes*, etc. Ex.: propène, hexène, etc.

9. Les noms des hydrocarbures à triple liaison se termineront en *yne*, *diyne*, etc. Ils porteront le nom générique d'*alcynes*. Ex.: propyne, heptyne, etc.

10. S'il y a simultanément des doubles et des triples liaisons dans la chaîne fondamentale, on emploiera les désinences *ényne*, *diényne*, etc. Le nom générique de ces hydrocarbures sera *alcénynes*, *alcadiénynes*, etc.

11. Les hydrocarbures monocycliques saturés prendront les noms des hydrocarbures saturés correspondants à chaîne ouverte, précédés du préfixe *cyclo*. Ils porteront le nom générique de *cycloalcanes*.

12. Quand ils sont non saturés, on appliquera les règles 8—10. Toutefois, dans le cas de composés aromatiques polycycliques partiellement saturés, on emploiera le préfixe *hydro*, précédé de *di-*, *tétra*, etc. Exemple: dihydro-anthracène.

13. Les hydrocarbures aromatiques seront indiqués par la désinence *ène* et conserveront d'ailleurs leurs noms habituels. Toutefois, on aura latitude d'employer le nom *phène* au lieu de *benzène*.

III. Composés hétérocycliques fondamentaux.

14. Les désinences des noms usuels, désinences qui ne correspondent pas à la fonction des corps, subiront les modifications suivantes, pour autant qu'elles sont en accord avec le génie de chaque langue:

a) La désinence *ol* sera changée en *ole*. Exemple: pyrrole.

b) Le désinence *ane* sera changée en *an*. Exemple: pyran.

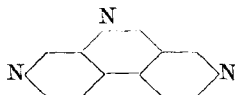
15. Lorsque des hétérocycles azotés n'ayant pas la désinence *ine* donnent, par hydrogénéation progressive, des composés basiques, cette dérivation pourra être marquée par les désinences successives *ine*, *idine*.

Exemples: pyrrole, pyrroline, pyrrolidine; oxazole, oxazoline.

16. La terminaison en *a* est adoptée pour les hétéro-atomes qui se trouvent dans le cycle. On indiquera donc l'oxygène par *oxa*, le soufre par *thia*, l'azote par *aza*, etc. La lettre *a* peut être supprimée devant une voyelle.

Exemples: thiadiazole, oxadiazole, thiazine, oxazine.

Tout en conservant les noms des composés hétérocycliques universellement adoptés, le nom des autres composés hétérocycliques est dérivé de celui du composé homocyclique correspondant en y ajoutant le nom des hétéro-atomes terminés en *a*. Exemple: 2,7,9-triaza-phénanthrène.



IV. Fonctions simples.

17. Les corps à fonction simple sont définis comme ceux contenant une fonction d'une seule espèce, pouvant être répétée plusieurs fois dans la même molécule.

18. Quand il n'y a qu'un groupement fonctionnel, la chaîne fondamentale sera déterminée de façon à contenir ce groupement. Quand il y a plusieurs groupements fonctionnels, la chaîne fondamentale sera déterminée de façon à contenir le nombre maximum de ces groupements.

19. Les dérivés halogénés seront désignés par le nom de l'hydrocarbure dont ils dérivent, précédé d'un préfixe indiquant la nature et le nombre des halogènes.

20. On donnera aux alcools et aux phénols le nom de l'hydrocarbure dont ils dérivent, suivi du suffixe *ol*. En accord avec la règle 1, on conservera les noms universellement adoptés comme: phénol, crésol, naphthol, etc.

On peut aussi appliquer cette nomenclature aux hétérocycles. Exemple: quinolinol.

21. Quand on a affaire à des alcools ou à des phénols polyatomiques, on intercalera entre les noms de l'hydrocarbure fondamental et le suffixe *ol* une des particules *di*, *tri*, *tétra*, etc.

22. Le nom mercaptan est abandonné en tant que suffixe; cette fonction sera désignée par le suffixe *thiol*.

23. Les éthers-oxydes sont considérés comme des hydrocarbures dans lesquels un ou plusieurs atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes alcoxy. Toutefois, pour les éthers-oxydes symétriques, la nomenclature actuelle pourra être conservée.

Exemples: $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, méthoxy-éthane; $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$, méthoxy-méthane ou éther méthylique.

24. L'oxygène lié, dans une chaîne d'atomes de carbone, à deux de ces atomes sera indiqué par le préfixe *époxy* dans tous les cas où il sera inutile de dénommer la substance comme un composé cyclique.

Exemples: oxyde d'éthylène = époxy-éthane; épichlorhydrine = époxy-1,2-chloro-3-propane; oxyde de tétraméthylène = époxy-1,4-butane.

25. Les sulfures, disulfures, sulfoxydes et sulfones, seront dénommés comme les éthers-oxydes, *oxy* étant remplacé respectivement par *thio*, *dithio*, *sulfinyl* et *sulfonyl*.

Exemples: $\text{CH}_3\text{—SO}_2\text{—C}_2\text{H}_5$ méthyl-sulfonyl-éthane; $\text{CH}_3\text{—S—C}_3\text{H}_7$ méthyl-thiopropane; $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—SO—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ (propyl-sulfinyl)-1-butane.

26. Les aldéhydes sont caractérisés par le suffixe *al* ajouté au nom de l'hydrocarbure dont ils dérivent; les aldéhydes sulfurés, par le suffixe *thial*. Les acétals seront dénommés comme di-alcoxy-1,1-alcane.

27. Les cétones recevront la désinence *one*. Les dicétones, tricétones, thiocétones seront désignées par les suffixes *dione*, *trione*, *thione*.

28. Le nom de cétène est conservé.

29. Pour les acides, la règle de la nomenclature de Genève est conservée. Cependant, dans les cas où l'emploi de cette nomenclature ne serait pas commode, on considérera le groupe carboxyle comme un groupe substituant et on formera le nom de l'acide en faisant suivre le nom de l'hydrocarbure du suffixe carbonique ou carboxylique, suivant les langues.

30. Les acides dans lesquels un atome de soufre remplace un atome d'oxygène seront nommés suivant la nomenclature genevoise. Exemple: éthane-thioïque, thiolique, thionique, thionthiolique. En considérant le carboxyle comme un substituant, ils seront nommés acides *carbothioïques*. On emploiera le suffixe *carbothiolique* s'il est certain que l'oxygène du groupe OH est remplacé par S; le suffixe *carbothionique* si c'est l'oxygène du groupe CO; le suffixe *carbodithioïque* sera employé si les deux oxygènes sont remplacés.

31. On conserve les conventions actuelles pour les sels et les éthers-sels.

32. Les anhydrides d'acides conserveront leur mode actuel de désignation d'après les noms des acides correspondants. Pour les noms formés d'après la nomenclature genevoise, les amides, les amidoximes, les amidines, les inides et les nitriles seront dénom-

més comme les acides en ajoutant respectivement au nom de l'hydrocarbure correspondant les terminaisons amide, amidine, amidoxime, imide, nitrile, tandis que les halogénures seront nommés en combinant chlorure, etc. avec le nom du radical.

Exemples: $C_3H_7 \cdot COCl$ chlorure de butanoyle, $C_3H_7 \cdot CO \cdot NH_2$ butanamide, etc.

En considérant le carboxyle comme substituant, on emploiera les terminaisons carbonamide, carbonamidine, carbonamidoxime, carbonimide, carbonitrile.

Exemples: $C_3H_7 \cdot COCl$ chlorure de propanecarbonyle; $C_3H_7 \cdot CO \cdot NH_2$ propane-carbonamide, etc.

33. La désinence *ine* est exclusivement réservée aux bases azotées. La nomenclature actuelle des monamines est conservée. Pour les polyamines, on énoncera le nom de l'hydrocarbure suivi des suffixes *di-*, *triamine*.

Pour les composés aliphatiques à azote pentavalent, la désinence *ine* sera changée en *onium*. Pour les substances cycliques ayant l'azote pentavalent dans la chaîne fermée, la désinence *ine* sera changée en *inium*; pour celles avec la désinence *ole*, celle-ci sera changée en *olium*.

Exemples: pyridine, pyridinium; imidazole, imidazolium.

34. La nomenclature des dérivés de phosphore, arsenic, antimoine et bismuth, étant très complexe, sera considérée ultérieurement.

35. Les composés dérivant de l'hydroxylamine par remplacement de l'hydrogène de l'hydroxyle seront considérés comme des dérivés alcoylés; ceux dans lesquels un atome d'hydrogène du groupe NH_2 est remplacé, comme des alcoyl-hydroxylamines. Les oximes seront nommées en ajoutant le suffixe *oxime* au nom de l'aldéhyde, de la cétone ou de la quinone correspondant. Exemples: $C_2H_5 \cdot O \cdot NH_2$ éthoxy-amine; $C_2H_5 \cdot NHOH$ éthyl-hydroxylamine.

36. Le terme générique urée est conservé; on l'emploiera comme suffixe dans les dérivés alcoyliques et acides de l'urée.

Exemples: butylurée $C_4H_9 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$; butyrylurée $C_3H_7 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$.

Le radical bivalent $— HN \cdot CO \cdot NH —$ sera nommé *uréylène*.

37. Le nom générique *guanidine* est conservé.

38. Le nom carbylamine est conservé.

39. Les éthers isocyaniques, isothiocyaniques ($RNCO$, $RNCS$) seront nommés isocyanates, isothiocyanates.

40. Le nom de cyanate est réservé aux éthers véritables qui, par saponification, donnent l'acide cyanique ou ses produits d'hydratation. On remplacera le nom de sulfocyanates par celui de thiocyanates.

41. Dérivés nitrés: rien à changer à la nomenclature actuelle.

42. Dérivés azoïques: les dénominations *azo*, *azoxy* sont conservées.

43. a) Les composés de diazonium $R \cdot N_2X$ sont nommés par addition du suffixe *diazonium* au nom de la substance mère (chlorure de benzène-diazonium).

b) Les composés possédant la même formule brute avec N trivalent seront dénommés en remplaçant diazonium par diazo (benzène-diazo-hydroxyde).

c) Les substances du type $R \cdot N_2 \cdot OMe$, seront dénommées *diazoates*.

d) Les composés dans lesquels les deux atomes d'azote sont liés à un seul atome de carbone seront désignés par le préfixe *diazo* (diazo-méthane, acide diazo-acétique).

e) La dénomination diazoamino est conservée; toutefois, on peut aussi considérer ces corps comme dérivés du triazène.

f) Les dérivés des substances $H_2N \cdot NH \cdot NH \cdot NH_2$; $NH : N \cdot NH \cdot NH_2$;

$NH : N \cdot NH : N : NH$ seront nommés *tétrazanes*, *tétrazènes*, *pentazdiènes*, etc.

44. Les hydrazines sont désignées par le nom des radicaux alcooliques dont elles dérivent, suivi du suffixe *hydrazine*. Dans le cas où le groupe amino des carbonamides est remplacé par le groupe hydrazino, on emploiera le suffixe *hydrazide*.

Les dérivés hydrazoïques sont considérés comme dérivés de l'hydrazine.

Exemples: $\text{CH}_3\text{—NH—NH}_2$ méthyl-hydrazine;

$\text{C}_2\text{H}_5\text{—NH—NH—C}_3\text{H}_7$ éthyl-1-propyl-2-hydrazine;

$\text{C}_3\text{H}_7\text{—CO—NH—NH}_2$ butyrhydrazide ou propane-carbo-hydrazide.

45. Les hydrazones et les semicarbazones sont dénommées comme les oximes. La dénomination des osazones est conservée.

46. Le nom de quinone est conservé.

47. Les acides sulfoniques et sulfoniques seront désignés en ajoutant au nom de l'hydrocarbure les suffixes *sulfonique* et *sulfinique*.

Les acides analogues du sélénium et du tellure porteront les noms ac. alcane-sélénoniques et séléniniques; alcane-telluroniques et telluriniques.

48. Les composés organo-métalliques seront désignés par les noms des radicaux organiques liés au métal qu'ils contiennent, suivi du nom du métal.

Exemples: diméthyl-zinc, tétraéthyl-plomb, chlorure de méthyl-magnésium.

Cependant, si le métal est lié d'une façon complexe, il peut être considéré comme un substituant. Exemple: $\text{ClHg} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, ac. chloro-mercuro-benzoïque.

49. La nomenclature des dérivés cycliques ayant des chaînes latérales sera considérée ultérieurement.

50. Si cela semble nécessaire pour éviter des ambiguïtés, on mettra les noms de radicaux complexes entre parenthèses.

Exemples: (diméthylphényl)amine = $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH}_2$; phényl-diméthylamine = $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

V. Fonctions complexes.

51. Pour les composés à fonction complexe, c'est-à-dire pour les composés qui possèdent des fonctions diverses, on n'exprimera par la terminaison du nom qu'une seule espèce de fonction (fonction principale). Les autres fonctions seront désignées par des préfixes appropriés.

52. Pour la désignation des fonctions, les préfixes et suffixes suivants seront employés:

<i>Fonction</i>	<i>Préfixe</i>	<i>Suffixe</i>
Acide et dérivés	Carboxy	Carbonique (carboxylique), carbonyle, carbonamide, etc. ou oïque, oyle, etc.
Alcool	Hydroxy	Ol
Aldéhyde	Oxo, aldo (pour O: aldéhydique) ou formyle (pour CHO)	Al
Amine	Amino	Amine
Azote pentavalent	—	Onium, inium
Carbonitrile (nitrile)	Cyano	Carbonitrile ou nitrile
Cétone	Oxo ou céto	One
Dérivé azoïque	Azo	—
— azoxyque	Azoxy	—
— nitré	Nitro	—
— nitrosé	Nitroso	—
— sulfiné	Sulfino	Sulfinique
— sulfoné	Sulfo	Sulfonique
Ether-oxyde	Alcoxy	—
Halogénure	Halogéno	—

<i>Fonction</i>	<i>Préfixe</i>	<i>Suffixe</i>
Hydrazine	Hydrazino	Hydrazine
Liaison double	—	Ene
— triple	—	Yne
Mercaptan	Mercapto	Thiol
Oxyde d'éthylène, etc.	Epoxy	—
Sulfones	Sulfonyl	—
Sulfoxydes	Sulfinyl	—
Sulfures	Alcoylthio	—
Urée	Uréido	Urée

53. Les noms des dérivés des corps hétérocycliques fondamentaux seront formés selon les règles précédentes.

VI. Radicaux.

54. Les radicaux univalents dérivant des hydrocarbures aliphatiques saturés par enlèvement d'un atome d'hydrogène seront dénommés en remplaçant la terminaison *ane* de l'hydrocarbure par la terminaison *yle*.

55. Les noms des radicaux univalents dérivant des hydrocarbures aliphatiques non saturés porteront la terminaison *ényle*, *ynyle*, *diényle*, etc., les positions des doubles ou triples liaisons étant indiquées par des chiffres ou lettres là où ce sera nécessaire.

56. Les radicaux bivalents ou trivalents dérivant des hydrocarbures saturés par enlèvement de 2 ou 3 atomes d'hydrogène d'un même atome de carbone seront dénommés en remplaçant la terminaison *ane* de l'hydrocarbure par des terminaisons *ylidène* ou *ylidyme*. Pour ces radicaux dérivant des hydrocarbures non saturés, ces terminaisons seront ajoutées au nom de l'hydrocarbure. Les noms isopropylidène et méthène sont conservés.

57. Les noms des radicaux bivalents dérivant des hydrocarbures aliphatiques par enlèvement d'un atome d'hydrogène à chacun des deux atomes de carbone terminaux de la chaîne seront éthylène, triméthylène, tétraméthylène, etc.

58. Les radicaux dérivant des acides par enlèvement de l'OH seront dénommés en transformant la terminaison carbonique ou carboxylique en carbonyle, ou - oïque en - oyle en employant la nomenclature genevoise.

59. Les radicaux univalents qui dérivent des hydrocarbures aromatiques par enlèvement d'un atome d'hydrogène du noyau seront en principe nommés en changeant la désinence *ène* en *yle*. Cependant, les radicaux C_6H_5 et $C_6H_5 \cdot CH_2$ continueront provisoirement à être nommés respectivement phényle et benzyle. D'autre part, certaines abréviations sanctionnées par l'usage sont autorisées, telle que *naphstyle* au lieu de *naph-tyle*.

60. Les radicaux univalents qui dérivent des composés hétérocycliques par enlèvement d'hydrogène du noyau seront nommés en changeant leur désinence en *yle*. Dans le cas où cela donnerait lieu à ambiguïté, on changera simplement l'*e* final en *yle*.

Exemples: pyridine, pyridyle, indole, indolyte; pyrroline, pyrrolinyle; triazole, triazolyle; triazine, triazinyle.

61. Les radicaux formés par enlèvement d'un atome d'hydrogène d'une chaîne latérale d'un composé cyclique seront considérés comme des radicaux aliphatiques substitués.

62. En général, on ne donnera pas de noms spéciaux aux radicaux plurivalents dérivés de composés cycliques par enlèvement de plusieurs atomes d'hydrogène du noyau. On emploiera dans ce cas des préfixes ou des suffixes.

Exemples: triamino-benzène ou benzène-triamine; dihydroxy-pyrrole ou pyrrolediol.

63. L'ordre d'énonciation des préfixes ou des radicaux (ordre alphabétique ou ordre conventionnel) reste facultatif.

VII. Numérotage.

64. Dans les composés aliphatiques, les atomes de carbone de la chaîne fondamentale seront numérotés d'une extrémité à l'autre en employant des chiffres arabes. En cas d'ambiguïté, les nombres les plus bas seront donnés: 1. à la fonction principale; 2. aux doubles liaisons; 3. aux triples liaisons; 4. aux atomes ou radicaux qui sont désignés par des préfixes. L'expression «nombre les plus bas» signifie ceux qui comprennent le ou les plus bas nombres individuels. Ainsi 1, 3, 5 est moindre que 2, 4, 6; 1, 5, 5 moindre que 2, 6, 6; 1, 2, 5 moindre que 1, 4, 5; 1, 1, 3, 4 moindre que 1, 2, 2, 4.

65. Les positions dans une chaîne latérale seront désignées, en partant du point d'attache, par des chiffres ou par des lettres. Les chiffres ou lettres seront, avec le nom de la chaîne, entre parenthèses.

66. En cas d'ambiguïté dans le numérotage des atomes ou radicaux qui sont désignés par des préfixes, l'ordre sera celui que l'on aura choisi pour les préfixes devant le nom du composé fondamental ou de la chaîne latérale dont ils sont substituants.

67. Les préfixes *di*, *tri*, *tétra*, etc. seront employés devant les expressions simples (par exemple, di-éthylbutane-triol) et les préfixes *bis*, *tris*, *tétrakis*, etc., devant les expressions compliquées.

Exemples: bis-(méthylamino)-propane: $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$.

bis-(diméthylamino)-éthane: $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

Le préfixe *bi* ne sera employé que pour désigner le doublement d'un radical ou d'un composé, par exemple biphényle.

68. Un catalogue des systèmes cycliques avec leur numérotage, aussi bien selon le système existant que selon celui de M. *Patterson*, est en préparation par les soins du National Research Council des Etats-Unis et de l'American Chemical Society.

Afin d'éviter toute confusion, la Commission recommande de placer un schéma de numérotage au-dessus de chaque mémoire.

Liste bibliographique

des travaux de chimie faits en Suisse

1931.

Janvier.

1. *Bernstein (Feiga)*. Einfluss der Substituenten und ihrer Stellung auf die katalytische Reduktion der CN-Gruppe in Benzolderivaten. Diss. Basel (Prof. Rupe).
2. *Bürgi (Ernst)*. Über die Reinheitsprüfung offizineller Alkaloide und Purinbasen. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Eder).
3. *Elser (E.)* und *Ganzmüller (J.)*. Die chemische Zusammensetzung einiger Blütenstaubarten. Liebefeld-Bern. Milchwirtschaftl. und bakteriolog. Anstalt. — Z. physiol. Ch. **194**, 21.
4. *Fisch (Willy)*. Über die Komplexbildung des Ferriions mit Karbonsäuren. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Treadwell).
5. *François (Götz von)*. Beiträge zur Kenntnis des Chitins, des Lichenins und der Zellulose. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
6. *Gensler-Koch (Constantia)*. Studie zur Prüfung der medizinisch verwendeten Teere. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Eder).

VII. Numérotage.

64. Dans les composés aliphatiques, les atomes de carbone de la chaîne fondamentale seront numérotés d'une extrémité à l'autre en employant des chiffres arabes. En cas d'ambiguïté, les nombres les plus bas seront donnés: 1. à la fonction principale; 2. aux doubles liaisons; 3. aux triples liaisons; 4. aux atomes ou radicaux qui sont désignés par des préfixes. L'expression «nombre les plus bas» signifie ceux qui comprennent le ou les plus bas nombres individuels. Ainsi 1, 3, 5 est moindre que 2, 4, 6; 1, 5, 5 moindre que 2, 6, 6; 1, 2, 5 moindre que 1, 4, 5; 1, 1, 3, 4 moindre que 1, 2, 2, 4.

65. Les positions dans une chaîne latérale seront désignées, en partant du point d'attache, par des chiffres ou par des lettres. Les chiffres ou lettres seront, avec le nom de la chaîne, entre parenthèses.

66. En cas d'ambiguïté dans le numérotage des atomes ou radicaux qui sont désignés par des préfixes, l'ordre sera celui que l'on aura choisi pour les préfixes devant le nom du composé fondamental ou de la chaîne latérale dont ils sont substituants.

67. Les préfixes *di*, *tri*, *tétra*, etc. seront employés devant les expressions simples (par exemple, di-éthylbutane-triol) et les préfixes *bis*, *tris*, *tétrakis*, etc., devant les expressions compliquées.

Exemples: bis-(méthylamino)-propane: $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$.

bis-(diméthylamino)-éthane: $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

Le préfixe *bi* ne sera employé que pour désigner le doublement d'un radical ou d'un composé, par exemple biphényle.

68. Un catalogue des systèmes cycliques avec leur numérotage, aussi bien selon le système existant que selon celui de M. *Patterson*, est en préparation par les soins du National Research Council des Etats-Unis et de l'American Chemical Society.

Afin d'éviter toute confusion, la Commission recommande de placer un schéma de numérotage au-dessus de chaque mémoire.

Liste bibliographique

des travaux de chimie faits en Suisse

1931.

Janvier.

1. *Bernstein (Feiga)*. Einfluss der Substituenten und ihrer Stellung auf die katalytische Reduktion der CN-Gruppe in Benzolderivaten. Diss. Basel (Prof. Rupe).
2. *Bürgi (Ernst)*. Über die Reinheitsprüfung offizineller Alkaloide und Purinbasen. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Eder).
3. *Elser (E.)* und *Ganzmüller (J.)*. Die chemische Zusammensetzung einiger Blütenstaubarten. Liebefeld-Bern. Milchwirtschaftl. und bakteriol. Anstalt. — Z. physiol. Ch. **194**, 21.
4. *Fisch (Willy)*. Über die Komplexbildung des Ferriions mit Karbonsäuren. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Treadwell).
5. *François (Götz von)*. Beiträge zur Kenntnis des Chitins, des Lichenins und der Zellulose. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
6. *Gensler-Koch (Constantia)*. Studie zur Prüfung der medizinisch verwendeten Teere. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Eder).

7. *Girard (Pierre)*. Elektrolytische Bindung von komprimiertem Stickstoff bei gewöhnlicher Temperatur. Diss. Basel (Prof. Fichter).
8. *Grüntuch-Jacobson (Lydia)*. Ein modifizierter Curtius'scher Abbau. Der Abbau der gesättigten Fettsäuren und der Benzoesäure. Diss. Univ. Zürich (Dr. Naegeli).
9. *Gulbas (Gerson)*. Beiträge zur Kenntnis der α -Imidazolone und der Cystin- und Cysteinderivate. Diss. Univ. Zürich (Prof. Gränacher).
10. *Haas (Willy)*. Über Vakuummikrosublimation synthetischer Arzneistoffe und Identifizierung der Sublimate auf krystalloptischem Wege. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Eder).
11. *Heberlein (Georg)*. Studien über die Veresterungsvorgänge an Baumwolle. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
12. *Hoffmann (Günther)*. Über Pyrrolidin- und Piperidin-Derivate. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
13. *Kaufmann (Werner)*. Beitrag zur Kenntnis der Carotinoide. Über das Physalien. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Winterstein).
14. *Lüthy (Max)*. Zur Kenntnis des Verlaufs chem. Reaktionen in Krystallen. Versuche an Kupferverbindungen. Diss. Bern (Prof. Kohlschütter).
15. *Meier (Karl)*. Über Celluloseäther. Diss. Zürich (Prof. Gränacher).
16. *Meier (K.)*. Über den Gehalt, insbesondere den Energiewert von Äpfeln und Birnen im baumreifen Zustand und im Verlaufe der Lagerung. Wädenswil. — Landwirtschaftl. Jahrbuch der Schweiz **44**, 589.
17. *Meyer (Edgard)*. Über die Bestimmung des Ozongehaltes der Atmosphäre. Zürich. Physikal. Inst. der Univ. — Strahlentherapie **39**, 382.
18. *Ohligschläger (Wilhelm)*. Beiträge zur Kenntnis einiger Resinosäureharze, insbesondere über die Autoxydation und die Veränderungen durch Schmelzen. Diss. Bern (Prof. Tschirch).
19. *Osterwalder (A.)*. Versuche über die pilztötende Wirkung des Natriumbenzoats in Obstsäften. — Landwirtschaftl. Jahrbuch der Schweiz **44**, 519.
20. *Piquet (A.)*. Dosage de la nicotine par conductibilité physico-chimique. Lausanne. — Mitt. **21**, 312.
21. *Pinczuk (Rachil)*. Die Bildungsgeschwindigkeit kolloider Goldlösungen durch Reduktion mittelst d-Glucose oder d-Galactose. Diss. Basel (Prof. Bernoulli).
22. *Pritzker (J.)* und *Jungkunz (Rob.)*. Entstehung, Vorkommen und Nachweis des 2,3-Butylenglycols in Wein und Obstwein. Basel. — Z. Unters. Lebensmittel **60**, 484.
23. *Rosenthaler (L.)*. The chemical investigation of plants. (London) Berne.
24. *Samodunski (Samuel)*. Beitrag zur Kenntnis der Anthocyane. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
25. *Stettbacher (Alfred)*. Hochbrisanzstudien zu dem Thema: Sprengwirkung und chemische Konstitution. Zürich. — Zeitschr. ges. Schiess- und Sprengstoffwesen **25**, 439.
26. *Vogel (Hans)* und *Georg (Alfred)*. Tabellen der Zucker und ihrer Derivate. (Berlin) Genf.
27. *Wassilieff (Natalie)*. Über das optisch aktive Acetylen-Carbinol aus dem 3-Methylcyclohexanon und seine Umlagerung mit Ameisensäure. Über einen praktischen Apparat zur Bestimmung der Molekulargewichte nach der Siedepunktmethode. Diss. Basel (Prof. Rupe).
28. *Wettstein (Albert)*. Zur Konstitution des Sparteins. Drei synthetische Pentadecane. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
29. *Widmer (A.)*, *Kalberer (O. E.)* und *Braun (F.)*. Über die Konservierung von Obst- und Traubensäften mit chemischen Stoffen. — Landwirtschaftl. Jahrbuch der Schweiz **44**, 521.

Février.

30. *Ancizar-Sordo (J.)* und *Bistrzycki (A.)*. Kondensationen von Benzil- und Anisilsäure sowie von Xanthidrol mit Thiophen und Thionaphthen. Freiburg, I. Chem. Lab. der Univ. — *Helv.* **14**, 141.
31. *Bamberger (Eugen)*. Einige Bemerkungen zu den neuesten Arbeiten von A. Angeli. Ponte Tresa bei Lugano. — *Helv.* **14**, 242.
32. *Bamberger (Eugen)* und *Billeter (Otto)*. Über die Einwirkung von Äthylnitrat auf Phenylhydrazin bei Gegenwart von Natriumäthylat. Ponte Tresa (Tessin) und Basel, Chem. Fabrik vorm. Sandoz. — *Helv.* **14**, 219.
33. *Blom (A. V.)*. Die Materie im Filmzustande. Zürich. — *Koll. Z.* **54**, 210.
34. *Büchi (Jakob)*. Übersicht und Kritik der Formaldehyd-Bestimmungsmethoden. Zürich. — *Pharm. Acta Helv.* **6**, 1.
35. *Cherbuliez (E.)* et *Mandrot (G. de)*. Sur la désagrégation des protides par les amides. Désagrégation de la caséine dans l'acétamide. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — *Helv.* **14**, 163.
36. *Cherbuliez (E.)* et *Mandrot (G. de)*. Note sur l'emploi de l'acétamide comme dissolvant pour la cryoscopie. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — *Helv.* **14**, 183.
37. *Cherbuliez (E.)*, *Neumeier (Fr.)* et *Lozeron (H.)*. Sur quelques bases synthétiques voisines de l'éphédrine. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — *Helv.* **14**, 186.
38. *Euler (H. von)*, *Karrer (P.)*, *Krauss (E. von)* und *Walker (O.)*. Zur Biochemie der Tomatenfarbstoffe. Stockholm und Zürich, Chem. Inst. der Universitäten. — *Helv.* **14**, 154.
39. *Feitknecht (Walter)*. Zur Kinetik der Umwandlung der verschiedenen Formen und Hydratstufen des Calciumsulfats. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — *Helv.* **14**, 85.
40. *Fichter (Fr.)* und *Bürgin (Adolf)*. Die Elektrolyse der Salze der normalen Buttersäure und damit zusammenhängende Fragen. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — *Helv.* **14**, 90.
41. *Fichter (Fr.)*, *Suenderhauf (H. E.)* und *Goldach (A.)*. Über angebliche elektrochemische Sulfonierung eines aromatischen Kohlenwasserstoffs. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — *Helv.* **14**, 249.
42. *Fürter (Max)*. Beitrag zur mikroanalytischen Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Quecksilberverbindungen. Zürich. Organ.-chem. Inst. der T. H. — *Mikrochemie* **9**, 27.
43. *Goldstein (Henri)* et *Cornamusaz (Ernest)*. Sur l'acide 2-iodo-3-naphtoïque. Lausanne. Lab. de ch. org. de l'Univ. — *Helv.* **14**, 200.
44. *Karrer (P.)* und *Helfenstein (A.)*. Synthese des Squalens. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — *Helv.* **14**, 78.
45. *Kohli (Robert Fritz)*. Beiträge zur chemischen Untersuchung von *Urginia burkeana* und *Urginia maritima* nebst Beiträgen zur microchemischen Untersuchung einiger glycosidhaltiger Herzdrogen. Diss. Bern (Prof. Rosenthaler).
46. *Kohlschütter (V.)*. Untersuchungen über Prinzipien der genetischen Stoffbildung. Zur Chemie und Morphologie des Aluminiumhydroxyds. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — *Helv.* **14**, 3.
47. *Lutz (Otto)*. Recherches sur les dosages et la séparation du nickel et du zinc. Thèse. Genève (Prof. Duparc et Wenger).
48. *Marti (Julia)*. Über Bildungsformen des Calciumoxalates. Diss. Bern (Prof. Kohlschütter).
49. *Reich (Walter)*. Beiträge zur Kenntnis der Kunstharze (Cumaronharze). Diss. Bern (Prof. Tschirch).
50. *Ruggli (Paul)* und *Zimmermann (Arthur)*. Konstitution und Dispersitätsgrad von Azofarbstoffen. Basel. Anstalt für org. Ch. — *Helv.* **14**, 101.

51. *Ruggli (Paul) und Zimmermann (Arthur)*. Über Beziehungen zwischen Molekülgrösse und Eigenschaften von Azofarbstoffen. Basel. Anstalt für org. Ch. — Helv. **14**, 127.
52. *Rupe (H.) und Hirschmann (H.)*. Die Einwirkung von Ozon auf Benzoesäure und Phenyl-fettsäuren. Basel. Anstalt für org. Ch. — Helv. **14**, 49.
53. *Ruzicka (L.), Graaf (G. B. R. de) und Hosking (J. R.)*. Höhere Terpenverbindungen. Die Konstitution des Pimanthrens. Zürich. Lab. für allg. und anal. Ch. der T. H. — Helv. **14**, 233.
54. *Ruzicka (L.) und Hosking (J. R.)*. Höhere Terpenverbindungen. Bouveault'sche Reduktion der Ester der Agathen-disäure und der Iso-agathen-disäure. Überführung der letzteren in ein neues Methylpimanthren. Zürich. Lab. für allg. und anal. Ch. der T. H. — Helv. **14**, 203.
55. *Schlöpfer (P.)*. Zur gasanalytischen Kohlenoxydbestimmung. Zürich. — Z. angew. Ch. **44**, 170.
56. *Schwarzenbach (Gerold)*. Die Acidimetrie in verschiedenen Lösungsmitteln. Habil.-Schrift Zürich (Prof. Karrer).
57. *Slomnesco (N.)*. Sur la décomposition du carborandum par un mélange d'acides fluorhydrique et nitrique. Bienne. — C. r. **192**, 361.
58. *Spitzer (Karl)*. Über das Vorkommen eines Dioxypheyl-derivates und eines spezifischen Fermentes im Apfel und anderen Fruchtarten. Davos. Schweiz. Forschungsanstalt für Hochgebirgsklima. — Bioch. Z. **231**, 309.
59. *Vogt (Alfred)*. Beitrag zur Kenntnis des Lupinins. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
60. *Yen (Juichang)*. Reduktionen mit Titantrichlorid. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
61. *Zbinden (Chr.)*. Les infiniments petits chimiques du lait et leur détection par la méthode spectrographique. Vevey. Lab. de recherches de la Nestlé and Anglo-Swiss Condensed Milk Co. — Le Lait **11**, 102.
62. *Zetzsche (Fritz) und Graef (Marguerite)*. Zur Darstellung der Ellagsäure. Bern. Inst. für org. Ch. der Univ. — Helv. **14**, 240.
63. *Zetzsche (Fritz) und Vicari (Hans)*. Untersuchungen über die Membran der Sporen und Pollen. *Lycopodium clavatum* L. Bern. Inst. für org. Ch. — Helv. **14**, 58.
64. *Zetzsche (Fritz) und Vicari (Hans)*. Untersuchungen über die Membran der Sporen und Pollen. *Pinus orientalis* L., *Corylus avellana* L. Bern. Inst. für org. Ch. — Helv. **14**, 62.
65. *Zetzsche (Fritz), Vicari (Hans) und Schärer (Gustav)*. Untersuchungen über die Membran der Sporen und Pollen. Fossiles Sporopollenin aus dem Tasmanit und der Moskauer Braunkohle. Bern. Inst. für org. Ch. — Helv. **14**, 67.

Mars.

66. *Almasy (F.) und Wagner-Jauregg (Th.)*. Die photochemische Zersetzung des Phosgen-dampfes durch ultraviolette Strahlen verschiedener Wellenlängen. Zürich. Physikal.-chem. Inst. der Univ. — Naturwiss. **19**, 270.
67. *Ancizar-Sordo (Jorge)*. Kondensationen von Benzil- und Anisilsäure sowie von Xanthidrol mit Thiophen und Thionaphten. Diss. Freiburg (Prof. Bistrzycki).
68. *Bürgin (Adolf)*. Über die Elektrolyse der normalen Butyrat- und über die Zersetzung von Dibutaryl-peroxyd und Butterpersäure. Diss. Basel (Prof. Fichter).
69. *Diesbach (Henri de) et Döbelmann (Pierre)*. Etude sur la chloruration des dérivés de l'o-méthyl-benzophénone. Fribourg. Lab. de ch. II de l'Univ. — Helv. **14**, 369.
70. *Diesbach (Henri de), Wanger (Oskar) et Stockalper (Andreas von)*. Etude sur les condensations de la diméthyl-urée avec les dérivés du benzène et du naphthalène. Fribourg. Lab. de ch. II de l'Univ. — Helv. **14**, 355.
71. *Goudet (Henri)*. L'activité optique de certains dérivés de l'anthracène. Genève. Lab. de ch. techn. et théor. de l'Univ. — Helv. **14**, 379.

72. *Karrer (P.), Helfenstein (A.), Pieper (B.) und Wettstein (A.). Pflanzenfarbstoffe. Die symmetrische Lycopinformel. Perhydro-lycopin. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Helv. 14, 435.*
73. *Knapp (Franz). Über die Nitrierung der 1-Diazo-2-naphthol-4-sulfosäure. Diss. Basel (Prof. Ruggli).*
74. *Kohlschütter (V.) und Beutler (W.). Untersuchungen über Prinzipien der genetischen Stoffbildung. Zur Chemie und Morphologie des Aluminiumhydroxyds. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — Helv. 14, 305, 390.*
75. *Plattner (Placidus). Über die Acetylaminosäureester und deren Verwendung zur Trennung der bei der Hydrolyse von Proteinen entstehenden Aminosäuren. Diss. Genf (Prof. Cherbuliez).*
76. *Pritzker (J.) und Jungkunz (Rob.). Über Hundefett. Basel. — Pharm. Acta Helv. 6, 55.*
77. *Ruggli (Paul) und Heitz (Walter). Über 2,1-Thio-indigoide der Anthrachinonreihe. Basel. Anstalt für org. Ch. — Helv. 14, 257.*
78. *Ruggli (Paul) und Heitz (Walter). Derivate des Anthrachinon-2,1-thiazols und andere Produkte aus 1-Amino-2-mercapto-anthrachinon und Halogenverbindungen. Basel. Anstalt für org. Ch. — Helv. 14, 275.*
79. *Ruzicka (L.), Bardhan (J. C.) und Wind (Alida H.). Höhere Terpenverbindungen. Zur Kenntnis der Caryophyllensäure. Zürich. Lab. für allg. und anal. Ch. der T. H. — Helv. 14, 423.*
80. *Ruzicka (L.) und Melsen (J. A. van). Höhere Terpenverbindungen. Zur Kenntnis des Alantolactons und des Iso-alantolactons. Zürich. Lab. für allg. und anal. Ch. der T. H. — Helv. 14, 397.*
81. *Ruzicka (L.) und Wind (Alida H.). Höhere Terpenverbindungen. Über den stufenweisen Abbau des Caryophyllens mit Ozon und Bromlauge. Zürich. Lab. für allg. und anal. Ch. der T. H. — Helv. 14, 410.*
82. *Schätler (H.). Wertbestimmungen von Kresolseifen auf chemischem Wege. Lab. des Eidg. Armeeapothekers. — Pharm. Acta Helv. 6, 64.*
83. *Stäger (Hans). Zur Kenntnis der Phenol- und Kresolformaldehydharze. Baden. Organ. Lab. der A.G. Brown Boveri & Co. — Helv. 14, 285.*
84. *Wehrli (Heinrich). Überblick über die Vitamin-A-Forschung. Untersuchungen an Carotinoidfarbstoffen; Zeaxanthin. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).*
85. *Wiegand (Willy). Über natürliche Polyenfarbstoffe. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Winterstein).*

A. P.

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher:

(Die Redaktion verpflichtet sich nicht zur Besprechung der eingesandten Werke).

Livres reçus par la Rédaction:

(La rédaction ne s'engage pas à publier des analyses des ouvrages qui lui sont soumis).

Die Einheitsverfahren für Untersuchung von Trinkwasser, Blattfolge I, herausgegeben von der Fachgruppe für Wasserchemie des Vereins deutscher Chemiker. Verlag Chemie G. m. b. H., Berlin 1931, 16 SS. Zu beziehen vom Schriftführer der Fachgruppe Dr. H. Bach, Johannastrasse 16, Essen, gegen Vorausbezahlung von RM. 1.20.

Rapports sur les hydrates de carbone (glucides), présentés à la dixième Conférence de l'Union internationale de Chimie, Liège 14—20 sept. 1930. Edités par l'Union internationale de Chimie, Paris 1931, 286 pages.

Protection des populations civiles contre la guerre chimique. Rapport présenté à la XIVe Conférence internationale de la Croix-Rouge, à Bruxelles, octobre 1930, par M. André Mayer, Professeur au Collège de France, Président de la Commission internationale d'experts pour la protection des populations civiles contre la guerre chimique. Genève, 1930.

Concours international pour la détection de l'ypérite. Resultats du concours et résolutions votées par le jury. Extrait de la Revue internationale de la Croix-Rouge (13e année, No 148, avril 1931) Genève 1931.

Algebraic Charts, by Edgar Dehn. 6 charts, with explanatory text. Oxford University Press, London, 3/6. 1931.

High Alumina Blocks for lining Rotatory Cement Kilns, by Algernon Lewin Curtis, Westmoor Laboratory, Chatteris, England, 1931.

Jac. Berzelius, Levnadsteckning av H. G. Söderbaum, Utgiven av Kungl. Svenska Vetenskapsakademien. Tredje bandet. Uppsala 1931, 568 + 48 SS.

International Register of Spar and Medicinal Waters. Compiled by the *Standard Measurements Committee* of the International Society of Medical Hydrology, 55 Wellington Road, London, N. W. 8, Section I, published by *Headley Brothers*, 109 Kingsway, London W. C. 2. First Edition 1931, Price 1 S.

Errata.

Helv. 14, 459 (Abhandlung A. A. Grünberg), Zeile 23 von oben, lies: „Keine normale Substitutionsreaktion“ statt „Keine Substitutionsreaktion“.

Helv. 14, 472, Zeile 15 von oben, lies: „gar keine spezifische Wirkung“ statt „gar keine Wirkung“.

Mitteilungen zur Biosynthese (VI, VII, VIII)

von Hermann Emde¹⁾.

(9. VI. 31.)

VI. Bemerkungen zur Biosynthese der Fette aus Kohlehydraten

von Hermann Emde.

Physiologisch können Fette aus Kohlehydraten entstehen; Beispiele: Gänsemast mit Nudeln, Schweinemast mit Getreide, Fettansatz des Menschen bei übermässiger Kohlehydratnahrung, Fettbildung in reifenden Samen, die von der Pflanze losgelöst sind, bei gleichzeitigem Verschwinden von Kohlehydraten. Auch der umgekehrte Vorgang, die Bildung von Kohlehydraten aus Fetten, steht physiologisch ausser Zweifel²⁾.

I. Fettsäuren.

Bei der Biosynthese von Fetten aus Kohlehydraten entstehen an Fettsäuren nur einbasische mit normaler, unverzweigter Kohlenstoffkette von 4—30 Kohlenstoff-Atomen, jedoch ausschliesslich paariger Kohlenstoffzahl. Dabei sind bevorzugt C_{12} , C_{18} , C_{24} , C_{30} , und C_{18} überwiegt ganz beträchtlich.

Die Häufigkeit biogener Fettsäuren in der Natur kann man auf Grund ungefährer Schätzungen nach statistischen Unterlagen in Anlehnung an Witzemann³⁾ graphisch etwa durch die unten wiedergegebene Kurve (Fig. 1) darstellen, die aber bei der Unvollständigkeit der Unterlagen nur schematischen Charakter hat, ohne die Mengenbeziehungen exakt quantitativ zu veranschaulichen.

Säuren der C_{18} -Reihe, vornehmlich Stearin- und Ölsäure (Linolsäure), kommen weitaus am massenhaftesten in natürlichen Fetten und Ölen vor, dann folgt in weitem Abstände die Palmitin-

¹⁾ Die vorangehenden Mitteilungen werden nachträglich wie folgt numeriert:

- I. Alkaloide und Kohlensäure-Assimilation. Naturwissenschaften **17**, 699 (1929).
- II. Methylierung mit Formaldehyd. Apoth. Ztg. **44**, 1125 (1929), Nr. 75.
- III. Der Blutfarbstoff, seine Konstitution und die Frage seiner Biogenese. Pharm. Act. Helv. **1929**, 121.
- IV. Zur Biogenese des Morphins. Naturwissenschaften **18**, 539 (1930).
- V. Cyan, Rhodan und Methylamin (mit Thor Hornemann). Arch. Pharm. Ber. Dt. Pharm. Ges. **269**, 336 (1931).

²⁾ H. Jost, Über die Umwandlung von Fett in Kohlehydrat. Z. physiol. Ch. **197**, 90 (1931).

³⁾ E. J. Witzemann, The law of probability applied to the formation of fats from carbohydrates. J. Phys. Chem. **25**, 55 (1921).

säure mit C_{16} , die im Hinblick auf den polaren paarigen Abbau¹⁾ in engster Beziehung zur C_{18} -Reihe zu stehen scheint, und schliesslich Säuren der C_6 -, C_{12} -, C_{24} - und C_{30} -Reihe. Viel seltener sind in natürlichen Fetten und Ölen Fettsäuren mit den Atomzahlen 8, 10, 14, 20, 22, 26 und 28, und die mit unpaaren Atomzahlen, wie 7, 9, 11, 13 usw. fehlen ganz²⁾.

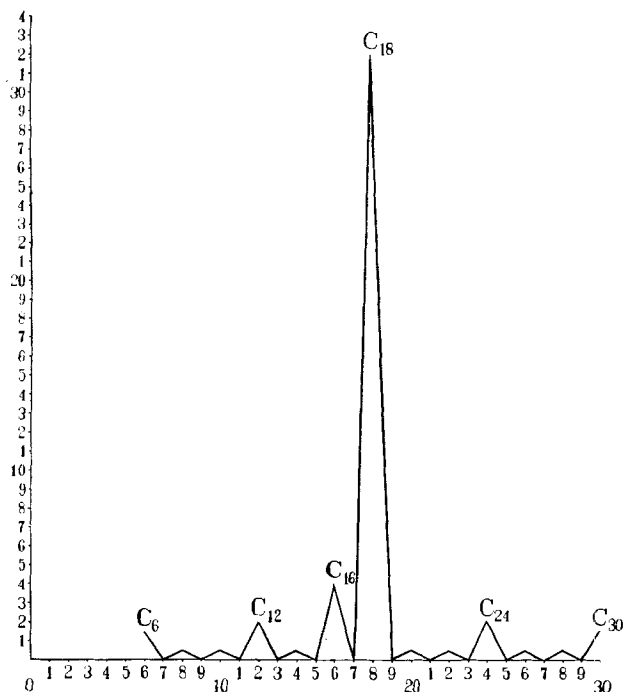


Fig. 1.

Häufigkeit biogener Fettsäuren.

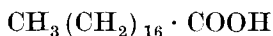
Das Vorwalten der Sechserperiode im Kohlenstoffskelett der biogenen Fettsäuren erklärt sich ungezwungen aus dem in früheren Mitteilungen³⁾ verschiedentlich begründeten Axiom, dass Hexosen, als erste fassbare Produkte der Kohlensäureassimilation, das Urmaterial der Biosynthese für alle anderen Kohlenstoffderivate ohne Ausnahme sind.

¹⁾ K. Spiro, Helv. 2, 459 (1921).

²⁾ Kürzlich haben D. Holde und Bleyberg (Z. ang. Ch. 43, 897 (1930) u. a. die Fettsäuren aus Erdnussöl und Bienenwachs, für die bisher ungerade Kohlenstoffzahlen angenommen wurden, als Gemische aus Säuren mit gerader Kohlenstoffzahl nachgewiesen. Es gibt nach ihnen nur noch eine Ausnahme vom Gesetze der paaren Atomzahlen biogener Fettsäuren, nämlich die Isovaleriansäure des Delphintrans.

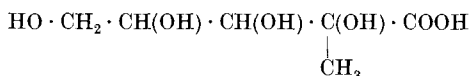
³⁾ Frühere Mitteilungen, vgl. Fussnote 1, S. 881.

Von den Hypothesen zur Biosynthese der Fettsäuren trägt dem stark ausgeprägten Maximum der Häufigkeitskurve bei C_{18} nur die Annahme von *E. Fischer*¹⁾ Rechnung, dass sich drei Molekel Traubenzucker $C_6H_{12}O_6$ mittels ihrer Aldehydgruppe aneinander lagern und so das Kohlenstoffskelett z. B. der Stearinsäure

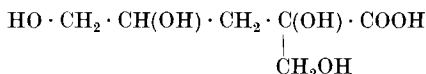


ergeben.

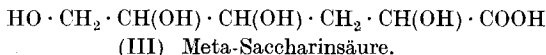
Von den in vitro heute bekannten Bildungen einbasischer Säuren aus Hexosen kann die Saccharinsäurebildung keine Analogie zur Fettsäure-Biosynthese sein. Denn von den vier theoretisch möglichen und bekannten strukturisomeren Saccharinsäuren (I—IV), die in alkalischem Medium durch Dismutation aus Hexosen nebeneinander entstehen, hat nur eine der selteneren (III) eine normale Kohlenstoffkette, und keine einzige hat die Methylgruppe endständig und polar zur gleichfalls endständigen Carboxylgruppe, wie die biogenen Fettsäuren:



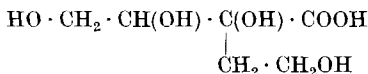
(I) Saccharinsäure.



(II) Iso-Saccharinsäure.

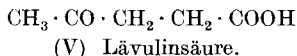


(III) Meta-Saccharinsäure.



(IV) Para-Saccharinsäure.

Dagegen ist die Lävulinsäure (V)



(V) Lävulinsäure.

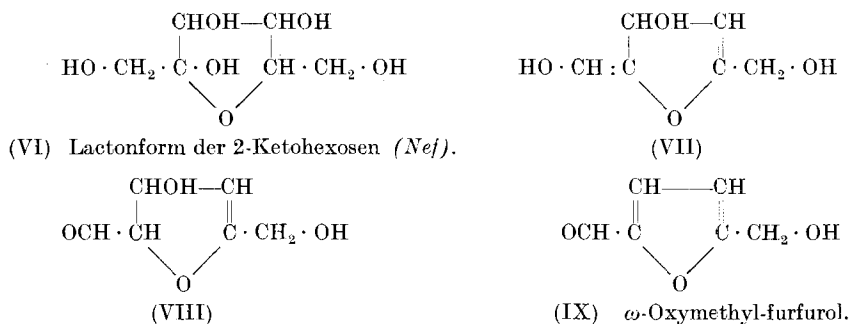
den biogenen Fettsäuren weit eher analog als die Saccharinsäuren. Sie entsteht in vitro aus Hexosen in saurem Medium neben äquimolekularen Mengen Ameisensäure und zugleich mit Huminsäuren; Ketohexosen liefern bessere Ausbeuten als Aldohexosen²⁾.

Es fragt sich zuerst, ob vielleicht Lävulinsäurebildung und Fettsäurebiosynthese von derselben Hexoseform ihren Ausgang nehmen können.

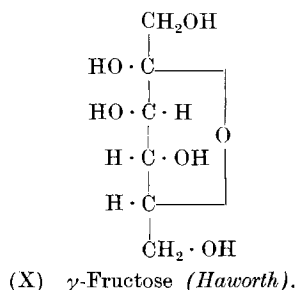
¹⁾ *E. Fischer*, Untersuchungen über Kohlehydrate und Fermente (1884—1903), S. 110.

²⁾ *Meyer-Jacobson*, I, 11, 1161 (1913).

Nach *Nef*¹⁾ verläuft die Lävulinsäurebildung aus Hexosen über ω -Oxymethyl-furfurol, das beim Erhitzen mit wässerigen Säuren fast quantitativ in äquimolekulare Mengen Lävulinsäure und Ameisensäure zerfällt. Aus Hexosen entsteht nach *Nef* Oxymethyl-furfurol so: Aldohexosen werden in 1,2-Enole und dann in 2-Ketohexosen umgelagert, und zwar sowohl in alkalischem wie in saurem Medium, aber nicht in neutralem. Die 2-Ketohexosen gehen dann in der Lactonform (VI) unter zweistufiger Abspaltung von Wasser zunächst in (VII), dann in (VIII) und endlich unter nochmaliger Wasserabspaltung in ω -Oxymethyl-furfurol (IX) über:



Nun ist aber *Nef*'s Lactonform (VI) der 2-Ketohexosen nichts anderes als die γ -Fructose (X) von *Haworth*²⁾:



Der γ -Fructose, die z. B. ein Bestandteil des Rohrzuckers und anderer Mehrfach-Saccharide ist, muss man aus zwingenden, hier nicht zu diskutierenden Gründen eine fundamentale Rolle bei biosynthetischen Prozessen zuschreiben.

Somit hat γ -Fructose in Analogie zur Lävulinsäurebildung als diejenige Form der Hexosen zu gelten, von der die Biosynthese der Fettsäuren aus Kohlehydraten ausgeht. Das gibt sofort eine zwanglose Erklärung dafür, dass nur Fettsäuren mit paariger Atomzahl in der Natur vorkommen. Denn der symmetrische Bau der γ -Fructose ermöglicht ihr, und einzig und allein ihr von den biogenen

¹⁾ A. 376, 117 (1910).

²⁾ Helv. 11, 534 (1928), und zwar 547.

Hexosen, doppelseitige symmetrische Anlagerung von Monosen und sonstigen Addenden.

Dabei müssen natürlich stets Addukte mit paariger Kohlenstoffzahl entstehen, auch wenn die Addenden einzeln ungerade Kohlenstoffzahlen haben. Sind ferner die beiden angelagerten Monosen gleichfalls Hexosen, was der häufigste Fall bei der Biogenese von Fetten aus Kohlehydraten sein muss, so entstehen Addukte mit normaler unverzweigter C_{18} -Kette, und so wird das überragende Maximum bei C_{18} in der Häufigkeitskurve biogener Fettsäuren (S. 882) verständlich. Ob das zweite, kleinere Maximum der Kurve, bei C_{16} (Palmitinsäure), durch paarigen Abbau aus C_{18} oder durch Addition von zweimal C_5 (Pentosen?) an γ -Fructose zu erklären ist, sei dahingestellt; grundsätzlich muss man für jede biogene Substanz die Entstehung sowohl durch Aufbau wie durch Abbau erwägen, und wird vorerst oft genug beide als möglich gelten lassen müssen.

II. Glycerin.

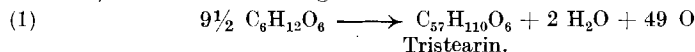
Nun finden sich in Fetten biogene Fettsäuren nie frei in der Natur vor, sondern stets an Glycerin gebunden; sie sind mit ihm meist zu ungemischten, weit seltener zu gemischten Triglyceriden verestert, soweit die bisherigen Forschungsergebnisse reichen.

Daraus muss man folgern, dass die Biogenese der Fettsäuren mit der des Glycerins gekoppelt ist. Da weiter nach *Neuberg* sowie *Connstein* und *Lüdecke* Glycerin bei der alkoholischen Gärung im reduktiven Medium z. B. bei Gegenwart von Sulfiten begünstigt aus Zucker entsteht, ohne dass Alkalität erforderlich wäre, muss man biochemisch beide Bestandteile der Fette, sowohl Glycerin wie Fettsäuren, als reduktive Partner von Oxydo-Reduktions-Prozessen auffassen.

Der oder die zugehörigen oxydativen Partner sind nicht bekannt, aber sie sind verantwortlich zu machen für das physiologische Charakteristikum der Fettmast, die Erhöhung des Respirationskoeffizienten: Bei der Biosynthese der Fette wird Kohlendioxyd von Pflanze und Tier in verstärktem Masse ausgeatmet, ohne dass entsprechend mehr Sauerstoff eingeatmet würde. Also gehören Decarboxylierungsprozesse zur Biosynthese der Fette, und zwar im Sinne der Koppelung.

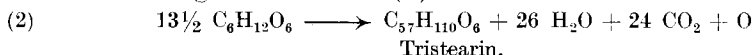
III. Quantitative Beziehungen.

Das führt zur Aufstellung zunächst folgender Bruttogleichung (1) für die Biosynthese von Fetten aus Kohlehydraten, z. B. für Tristearin, wenn man lediglich auf das Kohlenstoffskelett abstellt:



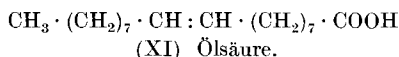
Also haben die unbekannten Sauerstoff-Acceptoren 49 Atome Sauerstoff für eine Molekel Tristearin aufzunehmen. 48 davon entsprechen

4 Mol. Hexose, so dass die Gleichung (1) für die Biosynthese des Tristearins folgende Gestalt (2) annimmt:



Das hier noch auftretende überschüssige Atom Sauerstoff wird natürlich bei der Biosynthese der Fette ebensowenig frei wie die 48 anderen. Sein Erscheinen in Gleichung (2) ist so zu verstehen, dass bei dem gekoppelten Prozesse der Fett-Biosynthese jeweils auf 1 Mol. Tristearin die 1 Mol. H_2O entsprechende Dehydrierung stattfindet, also zwangsläufig ungesättigte Verbindungen entstehen.

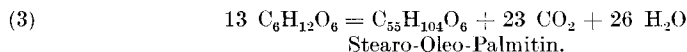
Dazu stimmt, dass es kein natürliches Fett ohne Jodzahl gibt; alle natürlichen Fette enthalten einen gewissen, individuell recht konstanten Betrag an ungesättigten Fettsäuren, in der Regel Ölsäure (XI):



Die symmetrische Lage der Doppelbindung in der Kohlenstoffkette der Ölsäure, also zwischen C_9 und C_{10} , hat bisher biochemisch nicht gedeutet werden können. Sie entspricht der Lage zwischen C_3 und C_4 der γ -Fructose, also an derjenigen Stelle, wo eine Doppelbindung zu erwarten ist, falls γ -Fructose in der Tat das Ausgangsmaterial für die Biosynthese der Fette aus Kohlenhydraten ist. So muss die symmetrische Lage¹⁾ der Doppelbindung in der Ölsäure als stärkste Stütze für die gesamte Argumentation gelten.

Berücksichtigt man ausser dem Auftreten von Stearinsäure, Ölsäure und C_{18} -Analogen noch das häufige Auftreten von Palmitinsäure mit C_{16} in Fetten, so darf man als Idealfett im Sinne der Biogenese das „Stearo-Oleo-Palmitin“ von *Hanriot*²⁾ betrachten, wenn es auch in der Natur nicht vorzukommen scheint, sondern statt dessen Gemische aus den Triglyceriden Palmitin, Stearin und Olein³⁾.

Legt man statt des Tristearins dieses Stearo-Oleo-Palmitin zugrunde, so nimmt die Gleichung (2) die Gestalt von (3) an:



Nach ihr sind zur Biosynthese von 100 g Fett 272 g Hexose erforderlich, und es entstehen dabei 118 g Kohlendioxyd und 54 g Wasser.

¹⁾ In Naturstoffen kehrt diese symmetrische Lage einer Doppelbindung im Kohlenstoffskelett auffallend häufig wieder (vgl. z. B. *P. Karrer* und *A. Helfenstein*, *Helv.* **14**, 78 (1931). Hier gelten analoge Überlegungen für die entsprechenden Biosynthesen.

²⁾ *C. r.* **114**, 371 (1892). Die Gleichung (3) hat schon *Hanriot* aufgestellt.

³⁾ *Anm.* bei der Korr.: Inzwischen ist das Palmito-stearo-olein mit β -Stellung der Ölsäure als Bestandteil der Cacaobutter nachgewiesen worden; *J. Bougault* und *G. Schuster*, *C. r.* **192**, 1240 (1931); *Chem. Abstr.* **25**, 4223 (1931).

Diesem Idealfalle der Biosynthese von Fetten gemäss (3) kommen nun die Ergebnisse von quantitativen Stoffwechselversuchen bei Fettmast aus Kohlehydraten erstaunlich nahe. Da sie in der physiologischen Literatur¹⁾ in der Regel mit ausführlichen Versuchsprotokollen wiedergegeben sind, kann ich mich darauf beschränken, einen einzigen, nicht besonders ausgewählten Fall anzuführen, dessen Kenntnis ich der Freundlichkeit verdanke, mit der Herr Prof. K. Spiro mir jahrelang Gastrecht in seinen Vorlesungen gewährte:

Fettmast aus Kohlehydrat.

Schwein von 71 kg erhielt täglich 2 kg Reis mit 698,4 g resorbiertem C (Kohlehydrat).

C ausgeatmet (als CO ₂)	421,8 g
C retiniert	276,6 g = 691,5 g C ₆ H ₁₂ O ₆
N ausgeschieden	10,14 g = 65,4 g Eiweiss.
In 65,4 g Eiweiss sind enthalten	33,35 g C
Ausgeschieden	10,89 g C
Verbleibt Rest	22,46 g C

Respirations-Quotient: 1,52.

Während bei Eiweissfütterung der Respirations-Quotient etwa 0,8 beträgt, wird er bei Fettmast aus Kohlehydraten über die Einheit, im obigen Falle sogar bis auf 1,52, emporgetrieben. Das überschüssige sogenannte „atypische“ Kohlendioxyd stammt demnach nicht aus Verbrennungsvorgängen, an denen eingeatmeter Sauerstoff beteiligt wäre, sondern aus Decarboxylierungsvorgängen bei der Fettbiosynthese aus Kohlehydraten. Es finden sich zahlreiche Stoffwechselversuche über Fettmast aus Kohlehydraten in der physiologischen Literatur, wo die Menge des erzeugten Fettes recht genau der Menge des ausgeatmeten atypischen Kohlendioxyds entspricht, wenn man die quantitativen Beziehungen gemäss Gleichung (3) zugrunde legt. Dagegen ist, soweit ich sehe, die Menge des erzeugten Wassers nirgends bestimmt worden; die Bestimmung dürfte auf erhebliche technische Schwierigkeiten stossen.

IV. Ausblick.

Wie im einzelnen, über das vorhin Erörterte hinaus, die gekoppelten biosynthetischen Prozesse zu deuten sind, die man nach dem Vorstehenden als „Biosynthese der Fette von der γ -Fructose aus“ zusammenfassen kann, ist noch rätselhaft. Die fühlbarste Lücke im chemischen Wissen ist die, dass die Laboratoriumsreaktion der fast quantitativen Spaltung von ω -Oxymethyl-furfural in Lävulinsäure und Ameisensäure in ihrem Mechanismus noch ungeklärt ist.

¹⁾ Z. B. M. Bleibtren, Pflüger's Arch. ges. Physiol. **85**, 345 (1901); hier S. 350 ältere Literatur und S. 356/7 die quantitative theoretische Beziehung: 270,06 g Traubenzucker = 100 g Schweinefett + 54,61 g Wasser + 115,45 g Kohlendioxyd + 60,7 W'.

Trotzdem darf man den Blick richten auf den charakteristischen Parallelismus der Pyranerivate mit den Pyrrolderivaten bei der 1,4-Addition, der am klarsten hervortritt bei den bewusst biochemisch eingestellten Diën-Synthesen von *Diels* und *Alder*¹⁾.

1,4-Addition im weiteren Sinne, also Addition an die Enden konjugierter Systeme von Doppelbindungen, ergibt sich aber aus rekonstruktiver Analyse der Konstitutionsformeln zahlreicher Naturstoffe als ein Fundamentalprinzip der Biosynthese.

Der Entdecker und glänzende experimentelle Begründer der 1,4-Addition, der unvergessliche *Johannes Thiele*, hat es in Gesprächen stets abgelehnt, über Naturstoffe zu arbeiten. Das ist fast tragisch, denn bei dieser grundsätzlichen Einstellung lagen ihm biochemische Folgerungen aus seinen Arbeiten fern. So hat er es auch unterlassen, seinen Befund²⁾ biochemisch auszuwerten, dass α -Oxy- β -äthyliden-propionsäure durch Kochen mit verdünnter Säure quantitativ über ein Oxylacton in Lävulinsäure umgelagert wird. Hier liegt vielleicht ein Ausgangspunkt für tieferes Verständnis der Biosynthese der Fette aus Kohlehydraten, wenn erst einmal der Reaktionsmechanismus der Lävulinsäurebildung³⁾ aus ω -Oxymethyl-furfural klargelegt sein wird.

Die γ -Fructose von *Haworth* steht zu den Keto-Enolformen der biogenen Hexosen in derselben Beziehung wie die Oxyfuranole von *Thiele*⁴⁾ zu den Δ^1 - und Δ^2 -Crotonlactonen. Infolgedessen ist die γ -Fructose-Formel (X) von *Haworth* die beste Schreibweise für die Reaktionsform der Glukose, solange man die üblichen Struktur- und Stereoformeln benutzt. Es wird sich zeigen, ob sich für die einzigartige Wandelbarkeit und Reaktionsfähigkeit der γ -Fructose, also der biogenen Hexosen, ein treffenderer Ausdruck entwickeln lässt, etwa nach den Vorschlägen von *A. Löwenheim*⁵⁾ oder *W. Madelung*⁶⁾. Er wird um so brauchbarer sein, je vollständiger er den Widerspruch löst zwischen *Nef's* Methylentheorie und der Keto-Enol-Tautomerie.

VII. Isopren oder Lävulin?

von *Hermann Emde*.

Seit *Williams*⁷⁾ durch trockene Destillation von Kautschuk Isopren erhielt, *Staudinger* zu Beginn seiner ausgedehnten Arbeiten über Kautschuk die Isoprenlampe zur thermischen Zerlegung von Pinen (Terpentinöl) in Isopren konstruierte, und ein industrielles

¹⁾ Letzte Mitteilung: A. **486**, 211 (1931).

²⁾ A. **319**, 144 (1901).

³⁾ Leider hat *Pummerer* (B. **56**, 999 [1923]) seine Arbeiten über den Mechanismus der Lävulinsäurebildung aus Hexosen noch nicht zu Ende geführt.

⁴⁾ A. **319**, 153 (1901).

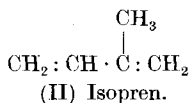
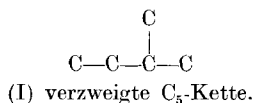
⁶⁾ Z. El. Ch. **37**, 197 (1931).

⁵⁾ A. **487**, 97 (1931).

⁷⁾ J. **1860**, 94; vgl. *Harries*, B. **35**, 3265 (1902).

Werk durch Polymerisation von Isopren und anderen Butadienen kautschukähnliche Kunststoffe erzielte, ist in zahlreichen Fällen Isopren als Baustein von Naturstoffen bezeichnet worden, so von Terpenen, Poly-en-farbstoffen, Cholesterin usw.¹⁾

In der Tat kehrt formaliter die verzweigte C₅-Kohlenstoffkette (I), also das

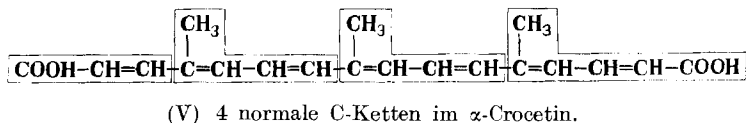
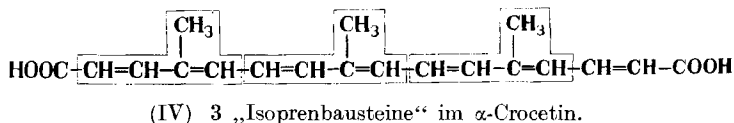
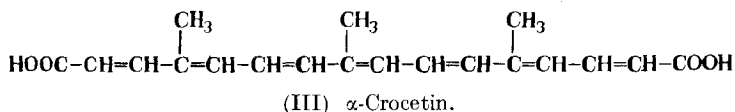


Kohlenstoffgerüst des Isoprens (II) oder des Isopentans in so vielen Naturstoffen als Periode des Kohlenstoffskelettes wieder, dass die Bezeichnung „Isoprenbaustein“ schon fast ein Schlagwort geworden ist.

Wenn damit auch nicht gemeint sein kann, dass die betreffenden Naturstoffe wirklich aus Isopren entstanden seien²⁾, so schiebt sich doch unwillkürlich Isopren als hypothetisches Zwischenglied der Biosynthese ins Gedächtnis, und verschleiert den wahren biogenetischen Zusammenhang mit den Hexosen.

Bei allen Naturstoffen ohne Ausnahme, für die bisher Isopren als Baustein angenommen wurde, ist aber Rekonstruktion nach den in den früheren Mitteilungen benutzten Prinzipien derart möglich, dass die Biogenese aus Kohlenstoffverbindungen mit normaler unverzweigter Kette unzweifelhaft wird.

Das sei an einem beliebigen Beispiele gezeigt: α -Crocetin (III)³⁾ enthält angeblich drei „Isoprenbausteine“ gemäss (IV), jedoch tatsächlich auch vier normale Kohlenstoffketten gemäss (V):

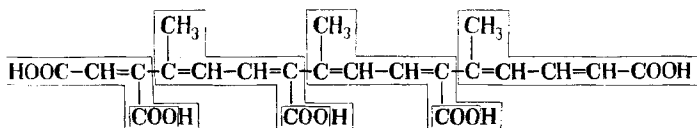


¹⁾ Vgl. z. B. P. Karrer und A. Helfenstein, Helv. 14, 78 (1931).

²⁾ Anm. bei der Korrektur: Vgl. jedoch Wagner-Jauregg, A. 488, 176, (1931).

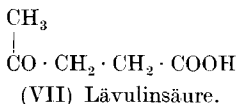
³⁾ Anm. bei der Korrektur: Die abgeänderte Crocetinformel von R. Kühn und F. L'Orsa, B. 64, 1732 (1931) ändert nichts Grundsätzliches an den folgenden Überlegungen.

Nicht (IV), sondern nur (V) führt zu Rekonstruktionen, die mit den physiologischen Bedingungen der Biosynthese harmonisieren. Man kann nämlich nur für (V), aber nicht für (IV) die Carboxylvorstufe (VI) ebenso wie früher für Indigo¹⁾, Hämatin²⁾ und Morphin³⁾ rekonstruieren; sie enthüllt für das α -Crocin die Biogenese aus 4 Molekeln Hexose, von denen eine infolge paarigen Abbaus nur noch als C₄-Rest vorhanden ist. Zur Begründung dieser Rekonstruktion muss an dieser Stelle auf die soeben zitierten früheren Mitteilungen verwiesen werden.



(VI) Carboxylvorstufe des α -Crocin.

Vergegenwärtigt man sich, mit (VI) vor Augen, was in der vorangehenden⁴⁾ Mitteilung über Lävulinsäure (VII)



gesagt ist, und nimmt man dazu, dass Lävulinsäure unter milden Bedingungen beim oxydativen Abbau typischer „Isoprenbaustein“-Naturstoffe entsteht, wie Kautschuk, Geraniol, Linalool, Citral, Methylheptenol, so kann man nicht mehr glauben, dass die Biosynthese dieser Naturstoffe etwas mit Isopren unmittelbar zu tun haben kann. Vielmehr muss bei ihrer Biosynthese eine biochemische Umwandlung von Hexosen vor sich gegangen sein, die eng mit dem Übergang von γ -Fructose in Lävulinsäure und Ameisensäure in vitro verwandt ist, und zugleich der Fettsynthese aus Kohlehydraten⁵⁾ nahesteht.

Man ist daher berechtigt, überall da, wo man bisher „Isoprenbausteine“ gemäss (IV) annahm, eine andere C₅-Periode, und zwar mit unverzweigter Kette zu sehen, nämlich Lävulinreste gemäss (V), und wird bei dieser Deutung der C₅-Periode im Kohlenstoffskelett durch tieferes Eindringen in die Biosynthese der betreffenden Naturstoffe belohnt werden.

Das sei am Beispiele des eingangs erwähnten Cholesterins und seiner Verwandten gezeigt.

¹⁾ Naturwissenschaften **17**, 702 (1929).

²⁾ Pharm. Acta Helv. **1929**, 126.

³⁾ Naturwissenschaften **18**, 540 (1930).

⁴⁾ Helv. **14**, 881 (1931).

⁵⁾ Vgl. die vorhergehende VI. Mitteilung. Helv. **14**, 881 (1931).

Daraus ergibt sich dann die Carboxylvorstufe (X) des Cholesterins, in welche die Aufteilung in normale Kohlenstoffketten eingezeichnet ist, so dass die Biosynthese aus 2 Mol. C_3 -Spaltlingen und 4 Mol. Hexose, also jedenfalls und ausschliesslich aus Kohlenhydraten, sich enthüllt. Das lässt sich übrigens nicht nur mit guten physiologischen Gründen stützen, sondern hat zugleich physiologische Konsequenzen, worauf in anderem Zusammenhange eingegangen werden soll.

Für die Gallensäuren, z. B. die Cholsäure, gelten ganz analoge Überlegungen. Cholsäure ist zugleich Fettsäure und Terpen (Harzsäure). Ihrer Biosynthese aus Hexosen müssen demnach gleichzeitig der Fettsäure-synthesen-prozess¹⁾ und der im Vorstehenden gekennzeichnete Lävulinprozess zugrunde liegen, jeder für bestimmte Teile der Molekel analog (X). Bei ersterem bleiben die 6 Kohlenstoffatome der Hexosen, die in das Kohlenstoffgerüst eintreten, jeweils erhalten, bei letzterem wird jeweils ein endständiges abgesplittert und vermutlich als Kohlendioxyd ausgeatmet. Ersterer führt zur normalen C_6 -Periode im Kohlenstoffgerüst, letzterer zur normalen C_5 -Periode.

Squalen²⁾ dagegen, das in der Haifischgalle mit Cholesterin vikariert, ist reines (aliphatisches) Terpen. Seiner Biosynthese aus Hexosen liegt demgemäss das Lävulinprinzip, aber nicht auch das Fettprinzip zugrunde.

Nach alledem muss die Antwort auf die im Titel gestellte Frage lauten: Nicht Isopren, sondern Lävulin. Und zwar Lävulin im Sinne der normalen unverzweigten C_5 -Periode des Kohlenstoffskelettes von Naturstoffen, entstanden aus Hexosen unter Absplittierung einer endständigen C_1 -Gruppe, wie Lävulinsäure aus ω -Oxy-methyl-furfurol unter Abspaltung von Ameisensäure entsteht³⁾.

Zum Schlusse ist es vielleicht nicht überflüssig, noch auf eine praktische Konsequenz dieser Antwort hinzuweisen: Die bisherige Problemstellung für die technische Kautschuksynthese kann unmöglich richtig sein, soweit es dabei um die Polymerisation von Butadienen geht.

VIII. Zur N-Methylierung mit Formaldehyd nach *Plöchl*.

von Hermann Emde und Thor Hornemann ⁴⁾.

Der lebende Organismus der Tiere und Pflanzen verfügt über Methylierungsmittel. So werden Selen und Tellur, in elementarer

¹⁾ Helv. **14**, 881 (1931).

²⁾ P. Karrer und A. Helfenstein, Helv. **14**, 82 (1931).

³⁾ Ohne dass eine Saccharinsäureumlagerung vor Abspaltung der C_1 -Gruppe in allen Fällen als ausgeschlossen gelten soll.

⁴⁾ Eingegangen 18. VI. 31; vgl. vorstehende Mitteilung VII, und vorläufige Mitteilung: Emde, Apoth. Ztg. **44**, 1125 (1929).

Form an Tiere verfüttert, als Methylverbindungen ausgeschieden¹⁾, und Pyridin, Hunden mit der Schlundsonde verabfolgt, erscheint im Harn als Methyl-Pyridinium-Verbindung²⁾.

Noch ausgeprägter als bei den Tieren ist das Methylierungsvermögen bei den höheren Pflanzen. So sind die Opiumalkaloide Morphin, Kodein und Thebain verschiedene O-Methylierungsstufen desselben Grundkörpers, und Nor-Ephedrin, Ephedrin und N-Methyl-Ephedrin, also verschiedene N-Methylierungsstufen ein und desselben Aminoalkohols, kommen nebeneinander in demselben Pflanzen-Individuum vor.

Beispiele dieser Art gibt es unter den Naturstoffen aus Pflanzen in Menge. Die Methylierung am Sauerstoff und am Stickstoff ist ein Vorgang, der in der lebenden Pflanze sehr allgemein ist. Dagegen scheinen Pflanzen zu anderen Alkylierungen nicht befähigt zu sein; nicht einmal die Äthylgruppe, an Sauerstoff oder Stickstoff gebunden, findet sich in Naturstoffen aus Pflanzen, obwohl Äthylalkohol eine biogene Substanz ist.

Wie der lebende Organismus der Tiere und Pflanzen die Methylierung bewerkstelligt, ist noch nicht sicher bekannt. Aber dass der Formaldehyd das methylierende Agens ist, wird meistens angenommen angesichts der Rolle, die auch sonst noch dem Formaldehyd für das chemische Geschehen bei Lebensvorgängen zugeschrieben wird (*Amé Pictet*). Das Vorkommen von Methylendioxygruppen in Pflanzenstoffen kann in der Tat nicht anders gedeutet werden, als dass Formaldehyd eine biogene Substanz ist.

Dabei wird allerdings nicht immer beachtet, dass es sich bei den Bio-Methylierungen aus zwingenden physiologischen Gründen³⁾ nur um sekundären Formaldehyd handeln kann, herkommend aus Kohlehydraten; primärer Formaldehyd steht einzig und allein dem Chlorophyllapparate zur Verfügung, falls die bis heute weder bewiesene noch widerlegte Formaldehyd-Hypothese der Kohlensäure-assimilation zutrifft. Für das Zustandekommen des Kohlenstoffskelettes in Naturstoffen sind dagegen in erster Linie Hexosen und deren C₃-Spaltlinge verantwortlich. Die O- und N-Methylgruppen, von denen hier die Rede ist, gehören nicht eigentlich zum Kohlenstoffskelett, sondern sind accidentell.

Als Parallele zur wahrscheinlichen Methylierungsmethode des lebenden Organismus hat die Laboratoriumsmethode zur N-Methylierung mit Formaldehyd Interesse, die auf *Plöchl* (1888) zurückgeht. Da ihr Reaktionsmechanismus noch ungeklärt ist, also Analogieschlüsse von der Laboratoriums- auf die Biomethode noch keine

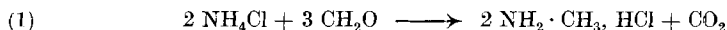
¹⁾ *Hofmeister*, Arch. exp. Path. Pharmacol. **33**, 118 (1894).

²⁾ *His*, Arch. exp. Path. Pharmacol. **22**, 253 (1887).

³⁾ *Naturwissenschaften* **17**, 699 (1929) und **18**, 539 (1930).

sichere Basis finden, stellte sich die Aufgabe, die in der vorliegenden Mitteilung angegangen ist.

*J. Plöchl*¹⁾ fand, dass wässrige Ammoniumsulfatlösung beim Erhitzen mit Formaldehydlösung Kohlendioxyd entwickelt und Geruch nach Trimethylamin annimmt. Er formulierte die Reaktion in der ersten Stufe — nur diese ist in der vorliegenden Arbeit berücksichtigt — nach (1):



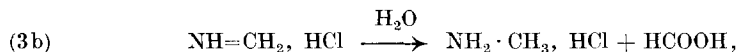
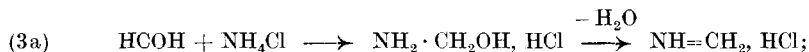
wonach zur Bildung zweier N-Methylgruppen drei Molekel Formaldehyd verbraucht werden und eine Molekel Kohlendioxyd entsteht. Diese Formulierung stützte sich auf die Identifizierung von Reaktionsprodukten, aber nicht auf eine quantitative Untersuchung der Reaktion. Spätere Bearbeiter²⁾ behielten die Formulierung (1) im Prinzip bei, bis der Nachweis von Ameisensäure unter den Reaktionsprodukten Änderungen nötig machte, die aber wieder nur auf qualitative Ergebnisse gestützt wurden, und bis jetzt noch nicht zu einer einwandfreien Formulierung geführt haben.

*Knudsen*³⁾ fand, dass bei der *Plöchl*-Reaktion der Bildung von Kohlendioxyd die von Ameisensäure vorangeht, und formulierte das nach Schema (2)



ohne auf die Bildung von Kohlendioxyd einzugehen.

*E. A. Werner*⁴⁾ wies nach, dass das leichtflüssige Destillat, das bei Verwendung methylalkoholhaltiger Handels-Formaldehydlösung bei der *Plöchl*-Reaktion unter gewissen Bedingungen fassbar ist und bis dahin für Methylal gehalten worden war, überwiegend aus Ameisensäure-methylester besteht, und deutete unter Ignorierung des Kohlendioxyds die *Plöchl*-Reaktion nach (3a, 3b):



indem er dem Wasser eine zugleich reduzierende und oxydierende Wirkung gemäss (3b) zuschrieb.

¹⁾ B. **21**, 2117 (1888).

²⁾ *Brochet* und *Cambier*, C. r. **120**, 449, 557 (1895), Bl. [3] **13**, 99, 209, 392, 533, 673 (1895); *Trillat*, Bl. [3] **15**, 321 (1896), Franz. Pat. 230714 (1893), D.R.P. 73872 (1893); *Eschweiler*, D.R.P. 80520, B. **18**, 880 (1905); *A. Koeppe*n, B. **38**, 882 (1905); *Clarke*, Soc. **103**, 1695 (1913); *Schmitz*, D.R.P. 270260; die abweichende Formulierung von *Decker* und *Becker*, A. **395**, 344, 359, 360 (1913), bezieht sich auf die Stufe sekundäres Amin \rightarrow tertiäres Amin und bleibt in dieser Mitteilung unerörtert.

³⁾ B. **47**, 2694 (1914).

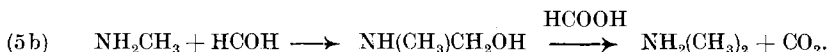
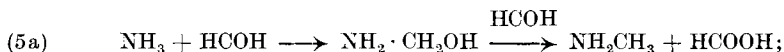
⁴⁾ Soc. **111**, 844 (1917); vgl. *Jones* und *Wheatley*, Am. Soc. **40**, 1411 (1919).

*Emde*¹⁾ hat hinter dieser hypothetischen und höchst unwahrscheinlichen Doppelfunktion des Wassers eine gekoppelte Reaktion nach Art der *Cannizzaro*-Reaktion des Formaldehyds vermutet, entsprechend den bekannten Reaktionen (4a, 4b):



und erklärte das Auftreten von Kohlendioxyd bei der *Plöchl*-Reaktion als thermischen Zerfall eines hypothetischen O-Ameisensäure-esters nach Analogie der bekannten Reduktionen mit Ameisensäure, die dabei in Kohlendioxyd übergeht.

Schon *K. Hess*²⁾ hat die *Cannizzaro*-Reaktion der Aldehyde zu der *Plöchl*-Reaktion des Formaldehyds in Beziehung gesetzt, als er die *Plöchl*-Reaktion auf Amino-alkohole übertrug und fand, dass dabei die Alkohol- in die Carbonylgruppe übergeht, also oxydierende Methylierung stattfindet. Er deutet die *Plöchl*-Reaktion als intramolekulare *Cannizzaro*-Reaktion des hypothetischen Amino-Carbinols $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ nach (5a, 5b):



Danach würde der Formaldehyd durch Addition von Ammoniak in stark saurer Lösung ein höheres Oxydationspotential und damit die Fähigkeit erhalten, sich selbst zu Ameisensäure und diese zu Kohlendioxyd zu oxydieren — ein analogielloser Fall, für den wir auch keine thermodynamische Erklärung wüssten.

Aber alle diese Hypothesen können sich nur auf qualitativ-präparative Untersuchungsergebnisse stützen; quantitative Untersuchungen über die *Plöchl*-Reaktion liegen bis jetzt nicht vor. Wie stets bei Arbeiten in der Einkohlenstoffreihe sind die analytischen Schwierigkeiten erheblich, hier besonders für die Stufe Ammoniumsalz \rightarrow Methylaminsalz. Sie sind zur Zeit nicht im üblichen analytischen Maßstabe restlos zu überwinden. Andererseits hat gerade diese Stufe den Vorteil, dass man in offenen Gefäßen und selbst bei bescheidenen Mitteln im Kilo-Maßstabe arbeiten kann. Wir haben also die *Plöchl*-Reaktion zunächst für diese Stufe so quantitativ untersucht, wie es uns möglich war, und folgende Überlegung zugrunde gelegt:

¹⁾ Mitteilung II, Apoth. Ztg. **44**, 1125 (1929).

²⁾ B. **46**, 4104 (1913), **48**, 1887 (1915); *Bayer & Co.*, D.R.P. 287 802 und 291 232.

Die *Cannizzaro*-Reaktion der Aldehyde (4a, 4b) hat zwei Haupt-Kennzeichen:

1. Sie ist exotherm.
2. Abgesehen von Nebenreaktionen entstehen bei ihr auf zwei Molekel Aldehyd quantitativ je eine Molekel der nächstniedrigen und nächsthöheren Oxydationsstufe des betreffenden Aldehyds.

Beide Charakteristiken haben wir in der vorliegenden Arbeit für die Bildung von Methylamin aus Ammoniumchlorid und Formaldehyd nachgewiesen.

Die exotherme Phase für diesen Fall der *Plöchl*-Reaktion liegt zeitlich vor der Entstehung von Kohlendioxyd und ist begleitet vom Auftreten von Ameisensäure.

Weiter entstehen auf zwei Molekel Formaldehyd je eine N-Methylgruppe und eine Molekel Ameisensäure.

Allerdings ist die Genauigkeit, mit der wir die quantitativen Verhältnisse ermitteln konnten, für den gewählten Fall der *Plöchl*-Reaktion noch unbefriedigend. Es handelt sich dabei um folgende Stoffe in sehr verschiedenen Mengen nebeneinander, wobei die mit * gekennzeichneten zum ersten Male von uns in den betreffenden Anteilen festgestellt worden sind:

1. Im Destillationsrückstande:
Ammoniumchlorid,
Methylamin-hydrochlorid,
Dimethylamin-hydrochlorid,
Trimethylamin-hydrochlorid,
*Ameisensäure,
Formaldehyd,
Wasser.
2. Im flüssigen Destillat:
Ameisensäure-methylester,
Methylal,
*Methylalkohol,
Wasser.
3. Im gasförmigen Destillat:
Kohlendioxyd,
*Ameisensäure-methylester,
*Methylal,
*Methylalkohol.

Wir arbeiteten in besonders ausgebildeter Apparatur im Kilo-massstabe quantitativ-präparativ mit analysierten Ausgangsmaterialien unter Analyse sämtlicher Reaktionsprodukte und unter Verfolgung des zeitlichen Reaktionsverlaufes, und haben z. B. die Darstellung von Methylamin aus Ammoniumchlorid und Formaldehydlösung über dreissigmal ausgeführt. Methylchlorid, wie nach (4b), tritt dabei auch nicht in Spuren auf, ebensowenig wie Methylbromid bei Verwendung von Ammoniumbromid.

Ehe jedoch endgültige Schlüsse gezogen werden, soll die möglichst quantitative Untersuchung der *Plöchl*-Reaktion noch auf

andere Beispiele ausgedehnt werden, zumal das Beispiel des Methylamins ungeeignet ist zu unterscheiden, ob das Kohlendioxyd durch Oxydation von Ameisensäure oder aber durch thermischen Zerfall eines O-Ameisensäure-esters entsteht. Arbeiten über die *Plöchl*-Methylierung von N-Methyl-N-benzyl-amin¹⁾ (sek.) zu N-Dimethyl-N-benzyl-amin (tert.) sind in Angriff genommen.

Experimenteller Teil.

I. Apparatur.

Die Darstellung von Methylamin aus Ammoniumchlorid und Formaldehydlösung ist von *Brochet* und *Cambier*²⁾ präparativ gut ausgearbeitet worden:

Im 3 Liter-Rundkolben, versehen mit *Wurtz*-Aufsatz, Thermometer und an den Aufsatz angeschlossenen absteigenden Kühler, erhitzt man 2 Liter Handels-Formaldehydlösung (40 Vol.-Proz.) mit 1 kg Ammoniumchlorid. Die Flüssigkeit wird stark sauer und färbt sich gelb. Gegen 40° siedet sie lebhaft auf, man drosselt die Flamme. Bis 95° destilliert reichlich Methylal³⁾ über. Man wechselt dann die Vorlage und konzentriert die Lösung, bis sich Ammoniumchlorid auszuschcheiden beginnt; beim Abkühlen wird die Abscheidung vollständig. Die Lösung enthält fast reines Methylamin-hydrochlorid, das durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol gereinigt wird.

Verwendet man statt Ammoniumchlorid (1 Teil) und Formaldehydlösung (2 Teile) Hexamethylen-tetramin (1 Teil) und 3 Teile wässrige Salzsäure (1,19), so bildet sich kein Methylal als Nebenprodukt, und es entsteht angeblich quantitativ Methylamin nach Gleichung (6):



Da es uns darauf ankam, nicht nur die Endprodukte der Reaktion quantitativ zu bestimmen, sondern auch Einblick in ihren zeitlichen Verlauf zu erhalten, haben wir eine Apparatur gemäss Fig. 2 ausgebildet, bei der wir die übergehenden Reaktionsprodukte zu beliebiger Zeit entnehmen konnten, ohne die Reaktion zu unterbrechen.

Als Reaktionsgefäss dient ein Rundkolben (K) mit kurzem weiten Halse. Mittels doppelt durchbohrten Gummistopfens trägt er ein Thermometer (bis 150°), das fast bis auf den Boden des Kolbens reicht, und einen Birektifikator (B) von 65 cm Länge. Der Birektifikator⁴⁾ ist sowohl am Ablauf wie am Dephlegmator mit Thermometern (bis 100°) (T) versehen. Er ist mittels Gummistopfens an einen absteigenden Liebigkühler (L) mit Hahnvorstoss (H) nach *Thiele* angeschlossen, so dass die flüssigen Destillate zu beliebiger

¹⁾ *Emde*, Arch. Pharm. **247**, 365 (1909).

²⁾ Bl. [3] **13**, 395, 534 (1895); vgl. *Fourneau-Tennenbaum*, Heilmittel der organischen Chemie und ihre Herstellung, Braunschweig 1927, S. 248.

³⁾ Nach *Werner*, Soc. **111**, 844 (1897) besteht das Destillat zum grösseren Teile aus Ameisensäure-methylester.

⁴⁾ Bezugsquelle: Glastechnische Werkstatt *Keller*, Basel, St. Johannvorstadt.

Zeit ohne Unterbrechung der Reaktion entnommen und in Pyknometern (P) aufgefangen, und die gasförmigen Reaktionsprodukte unabhängig davon einer Wechselvorlage zugeführt werden können. Diese besteht aus zwei viergliedrigen Reihen von 200 cm³ *Volhard*-Kölbehen (V₁ bis V₄, V'₁ bis V'₄), die beiderseits an Gabelrohre (G) mit je zwei Quetschhähnen (Q) angeschlossen sind. Die Verbindungen bestehen aus Vakuumschlauch; stets sind ausgesucht gute Gummistopfen verwandt. Jeweils die beiden ersten *Volhard*-Kölbehen (V₁ und V₂, V'₁ und V'₂) sind mit je 200 g destilliertem Wasser, die beiden letzten (V₃ und V₄, V'₃ und V'₄) mit je 200 g 40-proz. wässriger Kalilauge beschiekt. Das zweite Gabelrohr führt zu einem Blasenähler, der einige Tropfen konzentrierte Schwefelsäure enthält. Bei aufmerksamer Bedienung der Apparatur ist die Absorption der gasförmigen Reaktionsprodukte so vollständig, dass es unnötig ist, zwischen zweites Gabelrohr und Blasenähler einen Natronkalkturm einzuschalten. Mittels der Quetschhähne (Q) kann man die beiden parallel geschalteten viergliedrigen Serien *Volhard*-Kölbehen nach Belieben ein- oder ausschalten, um sie zu wägen und frisch zu beschieken, ohne die Reaktion zu unterbrechen.

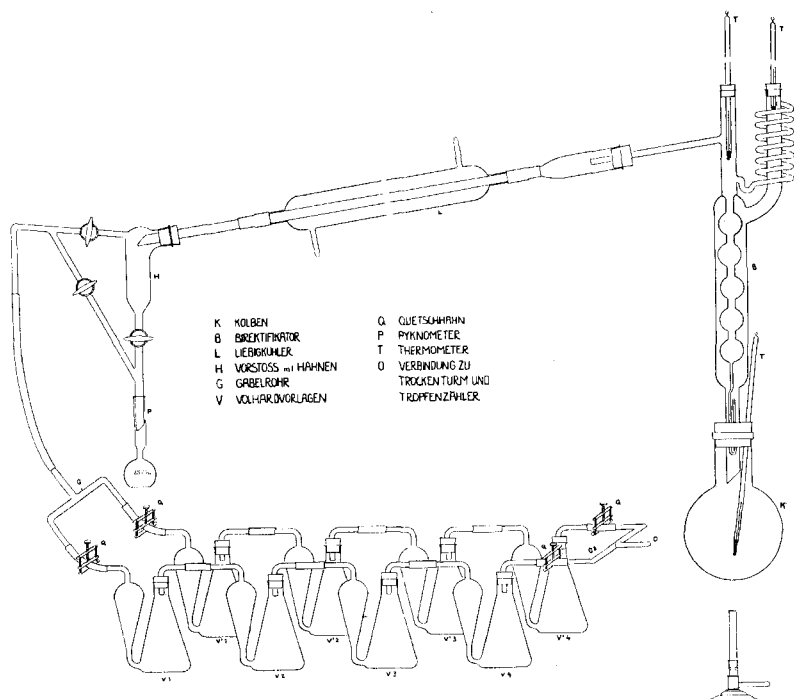


Fig. 2.

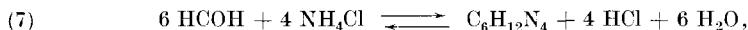
Darstellung von Methylamin aus Ammoniumchlorid und Formaldehydlösung.

In der Regel benutzten wir Literkolben als Reaktionsgefässe (K), und Ansätze von 300 g Ammoniumchlorid und 800 g Formaldehydlösung (40 Vol.-Proz.). Die Wägungen konnten dann auf einer Balkenwaage von 0,1 g Empfindlichkeit vorgenommen werden und waren doch hinreichend genau.

Zwischen Bunsenbrenner und Gashahn legten wir einen Membran-Gasregulator¹⁾ und stellten ihn auf 50 mm Gasdruck ein. Dadurch wurden wir von den sehr starken Schwankungen des Gasdrucks im städtischen Netze unabhängig, die zwischen 50 und 200 mm liegen, und erreichten eine recht gleichmässige Wärmezufuhr und einen gleichmässigen Verlauf der Reaktion.

II. Die exotherme Phase.

Mischt man bei Zimmertemperatur 300 g²⁾ Ammoniumchlorid und 800 g Handels-Formaldehydlösung (40 Vol.-Proz.), so erniedrigt sich die Temperatur, und ein Teil des Ammoniumchlorids geht in Lösung. Das Gemisch nimmt sofort stark saure Reaktion gegen Kongo an; es handelt sich primär um ein stark temperaturabhängiges Gleichgewicht (7) zwischen Formaldehyd, Ammoniumchlorid, Hexamethylen-tetramin und wässriger Salzsäure mit Ammoniumchlorid als Boden-



körper, das sekundär durch Bildung methylierter Produkte und freier Ameisensäure verändert wird; am Schlusse der Reaktion, die bei gewöhnlicher Temperatur viele Tage, bei langsamem Erhitzen bis auf 115° etwa 8 Stunden beansprucht, ist noch schwach saure Reaktion gegen Kongo vorhanden, die aber nicht mehr auf freier Salzsäure, sondern auf freier Ameisensäure beruht.

Erhitzt man die Mischung in der vorhin beschriebenen Apparatur auf einem Baboblech über kleiner Bunsenflamme, so werden kurz nach Beginn des Erhitzens, schon bei einer Innentemperatur unterhalb 40°, Teile des Ammoniumchlorids explosionsartig unter Schlierenbildung in der Flüssigkeit umhergeschleudert. Dort, wo die Eruptionen erfolgen, treten gelbgrüne Färbungen auf. Nach und nach geht das Ammoniumchlorid bei etwa 37° Innentemperatur grösstenteils in Lösung; die Lösung ist anfangs schön hellgrün gefärbt. Bei weiterem Erhitzen ändert sich die Färbung langsam in Gelb und bleibt so.

Das Auftreten grüner Färbungen, die übrigens bis jetzt der Beobachtung entgangen zu sein scheinen, beruht, wie wir uns an besonders gereinigten Ausgangsmaterialien überzeugt haben, nicht auf Verunreinigungen etwa durch Kupfer- oder Eisenverbindungen,

¹⁾ Bezugsquelle: Gasmesserfabrik Luzern.

²⁾ 400 g zu verwenden, wie *Brochet* und *Cambier*, sowie *Werner* (l. c.), ist unzweckmässig, weil dann beim Erkalten etwas über 100 g Ammoniumchlorid nach beendigter Reaktion wieder auskrystallisieren.

sondern ist der Reaktion eigentümlich. Ist die Grünfärbung als intermediäres Auftreten von monomerem Glyoxal zu deuten, was wir aber noch offen lassen möchten, so stünde sie vielleicht im Zusammenhange mit der Bildung von Tetramethyl-äthylen-diamin, das *Rupe*, *Buxtorf* und *Flatt*¹⁾ bei der Methylierung von Amino-campher nach *Plöchl* festgestellt haben, es sei denn, dass die Zweikohlenstoffkette des ditertiären Amins aus dem Amino-campher stammt.

Hat sich alles Ammoniumchlorid gelöst, so steigt die Innentemperatur rascher, weil jetzt keine Lösungswärme mehr verbraucht wird, und bald zeigt sich ätherisches Kondensat im unteren Teile des Birektifikators und beginnt zurückzutropfen. Jetzt entfernt man die Flamme, denn es beginnt bei etwa 80° Innentemperatur die exotherme Phase, und je nach den äusseren Bedingungen destilliert eine Zeitlang eine ätherische Flüssigkeit flott über, obwohl keine Wärme zugeführt und natürlich durch Entbindung der zunächst gasförmigen, als Flüssigkeit aufgefangenen Reaktionsprodukte aus dem Reaktionsgemisch Wärme verbraucht wird. Lässt die Destillation nach, so heizt man wieder. Erst wenn die Hauptmenge ätherischen Destillates übergegangen ist, beginnt sich Kohlendioxyd zu entwickeln, das durch die beiden ersten *Volhard*-Kölbchen (V_1, V_2) hindurchstreicht und im dritten (V_3) unter Erwärmung aufgenommen wird. Dann hört die Destillation bald auf. Beginnt Kohlendioxyd durch das dritte *Volhard*-Kölbchen unabsorbiert durchzugehen, kenntlich am Kluckern des vierten Kölbchens (V_4), so schaltet man die zweite Serie *Volhard*-Kölbchen ein, und die erste aus, wägt die Kölbchen der ersten Serie, entleert sie und beschickt sie neu, um bei entsprechendem Fortschreiten der Reaktion die zweite Serie aus- und die frischbeschickte erste wieder einzuschalten usw.

Ist zu Beginn der Destillation die Luft aus der Apparatur verdrängt, oder arbeitet man von vornherein in Kohlendioxyd-erfüllter Apparatur, so verlässt kein Gas die Apparatur unabsorbiert, aber regelmässig färbt sich die konz. Schwefelsäure des Blasen Zählers braun wie von organischer Substanz. Wir wissen nicht, worauf das beruht.

Den zeitlichen Verlauf der Reaktion für die ersten fünf Stunden zeigt das folgende Kurvenbild (Fig. 3).

Darin ist die exotherme Phase in den letzten zehn Minuten der ersten Stunde durch einen Doppelpfeil „ohne Heizung“ gekennzeichnet; obwohl keine Wärme zugeführt wird, reicht die während der exothermen Phase freiwerdende Wärme aus, die Destillation der ätherischen Flüssigkeit, bestehend hauptsächlich aus Methylal

¹⁾ Helv. **13**, 1026 (1930).

und Ameisensäure-methylester, im Gange zu halten, ohne dass während zehn Minuten die Innentemperatur von 85° nennenswert sinkt. Die Kohlendioxydentwicklung setzt erst nach Ablauf von fast zwei Stunden ein, wenn die Innentemperatur über 100° gestiegen ist.

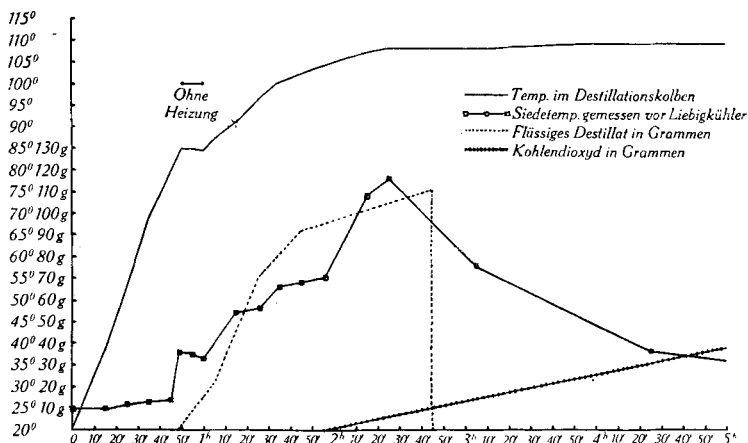


Fig. 3.

Zeitlicher Verlauf der Darstellung von Methylamin aus Ammoniumchlorid und Formaldehydlösung.

Zur Erläuterung der Kurventafel sei bemerkt, dass auf der Abscisse die Zeit in Intervallen von 10 Minuten, auf der Ordinate die Temperaturen in Celsiusgraden und die Gewichte in Gramm eingetragen sind; die Bedeutung der verschiedenen Kurven ist aus der Abbildung zu ersehen. Die Kurve für Kohlendioxyd ist in diesem Falle nur im Anfangs- und im Endpunkte durch Wägungen festgelegt, also schematisch, während den übrigen Kurven häufige Ablesungen und Wägungen zugrunde liegen, wie sie auf der Kurve für die Temperaturen, gemessen vor dem Liebigkühler, teilweise eingetragen sind.

Man muss aber in bezug auf die exotherme Phase vorläufig den Einwand gelten lassen, dass auch die Bildung von Methylal (siehe Abschnitt IV) aus Formaldehyd und Methylalkohol exotherm ist. Infolgedessen ist die beobachtete exotherme Phase noch kein eindeutiger Beweis für den *Cannizzaro*-Charakter der *Plöchl*-Reaktion.

III. Quantitative Beziehungen.

Verarbeitet man in der vorhin beschriebenen Apparatur Ansätze aus 300 g reinem Ammoniumchlorid (dreimal aus Wasser unter Verwendung von aschefreier aktiver Kohle höchster Reinheit umkrystallisierte Arzneibuchqualität) und 800 g Formaldehydlösung

(Arzneibuchqualität mit 36,47 Gew.-Proz. Formaldehyd¹⁾, 13,86 Gew.-Proz. Methylalkohol²⁾ und 0,009 Gew.-Proz. freier Ameisensäure³⁾, so erhält man mit einem mittleren Verluste von etwa 0,7 Gew.-Proz. mengenmässig den Einsatz zurück:

Einwage:	Ammoniumchlorid	300,0 g	
	Formaldehydlösung	800,0 g	
	Summa . .		1100,0 g
Ausbeute:	A) Destillationsrückstand	879,0 g	
	B) Flüssiges Destillat	149,8 g	
	C) Gasförmige Reaktionsprodukte:		
	a) absorbiert in Wasservorlagen . . .	10,5 g	
	b) in Kalivorlagen	53,5 g	
	Summa . .		1092,8 g
	Verlust		7,2 g

A. Destillationsrückstand.

Nach im allgemeinen Teile zitierten Arbeiten enthält der Destillationsrückstand ausser Wasser und unverändertem Ammoniumchlorid, sowie Formaldehyd (zum Teil an methylierte Amine gebunden) die Hydrochloride des Mono-, Di- und Trimethylamins in unbekanntem Verhältnisse, aber unter Überwiegen des Monomethylamins.

Wir haben zunächst qualitativ nachgewiesen, dass ausserdem freie Ameisensäure in beträchtlicher Menge vorhanden ist; sie verhindert das Krystallisieren der Mutterlaugen, nachdem Ammoniumchlorid und Methylamin-hydrochlorid in der Hauptsache abgetrennt sind.

Bewahrt man aber die Mutterlaugen im evakuierten Exsikkator über Schwefelsäure neben Ätzkali in Perlen wochenlang auf, so krystallisieren sie bis auf den letzten Rest, ohne dass das Ätzkali eine andere Säure als Ameisensäure aufgenommen hätte, im besonderen auch keine Salzsäure. Schneller kommt man zum Ziele, wenn man in geeigneter Destillationsapparatur aus einem aliquoten Teile des Destillationsrückstandes unter Durchleiten eines indifferenten Gasstromes die flüchtigen Basen mit Ätzalkalien freimacht und in vorgelegter Salzsäure auffängt, und den Inhalt der Vorlage zur Trockne verdampft. In beiden Fällen erzielten wir aus 50 cm³ des auf 1 Liter aufgefüllten Destillationsrückstandes 17,1 g Hydrochloride flüchtiger Basen, entsprechend 342 g für den Gesamtansatz mit 300 g Ammoniumchlorid als Ausgangsmenge. Dieser Gewichtszuwachs von 42 g entspricht also dem Ersatz von H durch CH₃ im Ammoniumchlorid bei der Reaktion.

¹⁾ Nach der Jodmethode der Arzneibücher bestimmt.

²⁾ Nach *Blank* und *Finkenbeiner*, B. **39**, 1326 (1906). bestimmt.

³⁾ Acidimetrisch gegen Methylrot bestimmt.

In Übereinstimmung mit den älteren Literaturangaben haben wir in den flüchtigen Basen präparativ nichts anderes wie Ammoniak, Mono-, Di- und Trimethylamin nachweisen können: Man zerlegt nach *Knudsen* das Gemisch der Hydrochloride mit Chloroform in ein chloroformunlösliches Gemisch aus Ammoniumchlorid und Monomethylamin-hydrochlorid einerseits, und in ein chloroformlösliches Gemisch aus Di- und Trimethylamin-hydrochlorid anderseits. Letzteres lässt sich mit Hilfe der Nitrosoverbindung des Dimethylamins trennen, ersteres mit Hilfe von absolutem Alkohol, in dem Ammoniumchlorid nahezu unlöslich, dagegen Methylamin-hydrochlorid leicht löslich ist. Aber alle diese Trennungen sind nicht quantitativ. Sie sind bei entsprechender Wiederholung wohl zur Reindarstellung der Einzelbestandteile der Gemische brauchbar, aber keineswegs zur exakten quantitativen Bestimmung nebeneinander. Davon haben wir uns in mühevollen und zeitraubenden systematischen Versuchen überzeugt. Infolgedessen gibt es auch keine zuverlässigen Resultate, wenn man z. B. den Chlorgehalt des Chloroformlöslichen oder des in absolutem Alkohol Löslichen, sowie des Unlöslichen bestimmt und daraus den Gehalt an den einzelnen Bestandteilen errechnet. Das wäre zulässig, wenn die Trennungen scharf wären, so dass man jeweils nur mit zwei Bestandteilen zu rechnen hätte.

Wir haben daher auf die quantitative Bestimmung von Ammoniak, Mono-, Di und Trimethylamin nebeneinander verzichtet und uns darauf beschränken müssen, die Gewichts Differenz des eingesetzten Ammoniumchlorids gegenüber den Hydrochloriden der erzielten flüchtigen Basen zu bestimmen, wie oben dargelegt. Bei der N-Methylierung einer sekundären Base zu einer tertiären liegen die Verhältnisse voraussichtlich einfacher.

Der Gehalt des Destillationsrückstandes an Formaldehyd ist gering, wenn man die Innentemperatur im Destillierkolben bei der Reaktion bis auf 115° innerhalb 8 Stunden steigen lässt. Immerhin ist Formaldehyd nicht nur qualitativ mit der sehr empfindlichen Morphin-Schwefelsäurereaktion nachweisbar, sondern auch quantitativ bestimmbar, allerdings wegen der Ammonium- und Aminsalze nicht mit der sonst von uns benutzten Jodmethode der Arzneibücher, sondern nach der Hydroxylamin-methode von *Brochet* und *Cambier*¹⁾.

Beispiel: 20 cm³ einer wässrigen Hydroxylamin-hydrochlorid-lösung (17,375 g in 250 cm³) wurden mit n. Natronlauge genau neutral gegen Methylorange gestellt, darauf mit 10 cm³ Destillationsrückstand versetzt, und nach 5 Minuten erneut gegen Methylorange neutralisiert. Dabei wurden im Mittel 12,55 cm³ n. Natronlauge verbraucht. Hiervon entfallen auf freie Ameisensäure, wie gesondert ermittelt wurde, 9,42 cm³. Daraus berechnen sich für den gesamten Destillationsrückstand 8,25 g Formaldehyd, also weniger als 1 Gew.-Proz.

Der Gehalt des Destillationsrückstandes an freier Ameisensäure, die sich besonders in der Wärme schon durch den Geruch zu er-

¹⁾ Z. anal. Ch. **34**, 623 (1895).

kennen gibt, scheint bis jetzt übersehen oder mit dem zu Beginn der Reaktion vorhandenen Gehalte an freier Salzsäure (vgl. Gleichung (7)) verwechselt worden zu sein. Der Säuregehalt des Destillationsrückstandes, durch Titration mit Lauge gegen Methylrot ermittelt, ist identisch mit dem an Ameisensäure, nach der Calomelmethode ermittelt¹⁾. Also ist keine freie Salzsäure mehr vorhanden, was sich übrigens auch aus den übereinstimmenden Gewichten der nach zwei verschiedenen Methoden dargestellten Hydrochloriden der flüchtigen Basen S. 902 ergibt. Der Gehalt des Destillationsrückstandes an freier Ameisensäure betrug in dem als Beispiel dienenden Falle 4,48 Gew.-Proz.

Die gelbbraune Farbe des Destillationsrückstandes, die sich naturgemäss in den Mutterlaugen der Hydrochloride vertieft, beweist, dass sich Produkte bei der Reaktion gebildet haben, die bei der Analyse und bei der präparativen Darstellung nicht erfasst werden; es handelt sich vermutlich um N-freie Polymerisationsprodukte des Formaldehyds.

B. Das flüssige Destillat.

Für das ätherische Destillat, das bei der Darstellung von Methylamin aus Ammoniumchlorid und käuflicher methylalkoholhaltiger Formaldehydlösung entsteht, hat *Werner*²⁾ die Zusammensetzung wie folgt angegeben:

Methyl-formiat	39,0%
Methylal	34,6%
Freie Ameisensäure	1,6%
Wasser	24,8%

Seine analytischen Methoden sind nur für die Gesamtameisensäure einwandfrei, und seine übrigen Zahlen beruhen im Wesentlichen auf Differenzrechnung, besonders die für Wasser.

Unsere Destillate reagierten unmittelbar nach der Entnahme stets neutral gegen Lackmus, enthielten also keine freie Ameisensäure. Nach einiger Zeit wurden sie sauer, weil Ameisensäuremethylester instabil ist³⁾ und schon durch den geringen Feuchtigkeitsgehalt der Luft verseift wird. Sofortige fraktionierte Destillation des ätherischen Destillates im Kilomassstabe am Birektifikator ergab einen nur unwesentlichen Gehalt an Wasser, dagegen ausser Methyl-formiat (Sdp. 32°) und Methylal (Sdp. 42°) einen beachtlichen Gehalt an Methylalkohol (Sdp. 65°) und ein wenig Formaldehyd, der sich im Destillationsrückstande in polymerisierter Form

¹⁾ Einzelheiten sind aus der Dissertation von *Thor Hornemann*, „Studien in der Einkohlenstoffreihe“, Basel 1931, ersichtlich.

²⁾ Soc. **III**, 844 (1917).

³⁾ *Nernst*, B. **42**, 3178 (1908).

vorhand¹⁾. Der Methylalkohol wurde als p-Nitrobenzoesäure-ester identifiziert.

Für unsere Zwecke war die Bestimmung von Methyl-formiat, Methylal und Methylalkohol erforderlich.

Da Methyl-formiat von Alkalien momentan verseift wird, sonstige Ester durch das Siedeverhalten des Destillates ausgeschlossen waren, und Methylal gegen Alkalien beständig ist, lässt sich der Methyl-formiatgehalt unserer Destillate exakt wie folgt ermitteln:

5 cm³ Destillat werden mit Wasser auf 100 cm³ verdünnt. Einen aliquoten Teil der Lösung gibt man in überschüssige n. Natronlauge und titriert mit n. Salzsäure gegen Methylrot zurück; 1 cm³ n. Natronlauge entspricht 0,06003 g Methyl-formiat.

Methylal ist im Gegensatze zu Methyl-formiat selbst bei Siedehitze gegen wässrige Alkalien beständig²⁾, wird dagegen leicht von wässrigen Säuren, langsamer auch von Wasser, in Methylalkohol und Formaldehyd gespalten³⁾. Infolgedessen lässt sich Methylal in den Destillaten so bestimmen, dass man eine gewogene Menge im geschlossenen Gefässe mit wässriger Salzsäure in der Wärme behandelt, bis das vorhandene Methylal quantitativ aufgespalten ist, und den Formaldehyd z. B. nach der Jodmethode titriert.

Beispiel: 5 cm³ eines Destillates vom spez. Gew. 0,9232 bei 15° werden mit Wasser auf 100 cm³ verdünnt, 10 cm³ dieser Lösung in fest verschlossener Druckflasche mit 5 cm³ 25-proz. wässriger Salzsäure 15 Minuten lang auf 60° erwärmt, und nach dem Erkalten mit Wasser auf 100 cm³ verdünnt. 5 cm³ der Lösung werden mit 10 cm³ 0,1-n. Jodlösung vermischt und mit einigen Tropfen Natronlauge bis zur schwachen Gelbfärbung versetzt. Das Gemisch bleibt 10 Minuten bei Zimmertemperatur stehen. Nach Zusatz von 5 cm³ 10-proz. Salzsäure oder von so viel, als zur Jodabscheidung erforderlich sind, titriert man das überschüssige Jod mit 0,1-n. Natriumthiosulfatlösung gegen Stärke zurück. Dazu seien 8,10 cm³ erforderlich. Die verbrauchten 1,90 cm³ 0,1-n. Jodlösung entsprachen 31,32 g Methylal in 100 g Destillat.

Methylalkohol wurde als dritter Bestandteil bestimmt durch Ermittlung des Gesamtoxydationswertes gegenüber Chromsäure bei bekanntem Gehalte an Methyl-formiat und Methylal auf Grund folgender Überlegung:

Bei vollständiger Oxydation zu Wasser und Kohlendioxyd gelten die Gleichungen:

- (7) für Methyl-formiat: $\text{HCOOCH}_3 + 2 \text{ O}_2 = 2 \text{ CO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$
- (8) für Methylal: $\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2 + 4 \text{ O}_2 = 3 \text{ CO}_2 + 4 \text{ H}_2\text{O}$
- (9) für Methylalkohol: $\text{CH}_3\text{OH} + 3 \text{ O} = \text{CO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$.

Also werden zur vollständigen Oxydation verbraucht:

für 1 g Methyl-formiat	1,0610 g Sauerstoff
für 1 g Methylal	1,6828 g Sauerstoff
für 1 g Methylalkohol	1,5054 g Sauerstoff

¹⁾ Von 783 g Destillat gingen über: 490 g bis 35°, 239 g bis 45°, 25 g bis 65°, 14 g bei 65°, und es verblieben 8 g Rückstand, enthaltend 0,96 g Formaldehyd, ferner Methylalkohol, freie Ameisensäure und Wasser.

²⁾ Girard, C. r. **91**, 630 (1880).

³⁾ Grodzki, B. **16**, 312 (1883); Lippert, A. **276**, 162 (1893); Delépine, C. r. **132**, 331 (1901) und Bl. [3], **25**, 364 (1901).

Aus dem Prozentgehalte eines Destillates an Methyl-formiat und Methylal kann man also den Sauerstoffbedarf für die vollständige Oxydation dieser beiden Bestandteile berechnen; ein Mehrverbrauch an Sauerstoff geht zu Lasten des Methylalkohols und erlaubt dessen Berechnung, falls sonst keine ins Gewicht fallenden oxydablen Bestandteile vorhanden sind.

Zur Bestimmung des Oxydationswertes unserer Destillate gegenüber Chromsäure konstruierten wir das in Fig. 4 wiedergegebene Kölbchen mit Schliffaufsatz¹⁾.

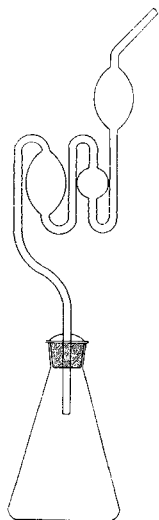


Fig. 4. Oxydationskölbchen mit Schliffaufsatz.

Zur Ausführung der Bestimmung gibt man 50 cm³ 2-n. Chromsäure und 20 cm³ konz. Schwefelsäure in das Kölbchen; nach dem Erkalten bringt man 5 cm³ von der Mischung in den Kugelaufsatz, und spült die Pipette in den Kolben hinein quantitativ mit Wasser aus. Dann lässt man von dem 1:20 mit Wasser verdünnten Destillate 10 cm³ in das Kölbchen fließen und setzt sofort den Kugelaufsatz auf, dessen Schliff man zuvor mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure angefeuchtet hat, so dass er gasdicht schliesst. Darauf erhitzt man 15 Min. lang auf dem Drahtnetze zu gelindem Sieden, kühlt ab, spült den Inhalt des Kolbens und des Aufsatzes quantitativ mit Wasser in einen 1 Liter-Masskolben und füllt bis zur Marke auf. 50 cm³ der Lösung versetzt man mit 2 cm³ 50-proz. Kaliumjodidlösung und titriert mit 0,1-n. Natriumthiosulfat gegen Stärke zurück.

Beispiel: Für ein Destillat vom spez. Gew. 0,9232 bei 15° seien 50 cm³ Chromsäurelösung vom Titer 1,8865 angewandt und 12,10 cm³ 0,1-n. Natriumthiosulfat zum Zurücktitrieren verbraucht worden. Also beträgt der Oxydationswert für 1 g Destillat 1,216 g Sauerstoff.

Auf diese Weise haben wir Methyl-formiat, Methylal und Methylalkohol nicht nur im Gesamtdestillate, sondern auch in fünf nacheinander aufgefangenen Fraktionen bestimmt. Die Ergebnisse sind folgende:

	Spez. Gew. bei 15°	Methyl- formiat Gew.-Proz.	Methylal Gew.-Proz.	Oxydationswert (g O) für 1 g	
				gefunden	für Methyl- formiat + Methylal errechnet
Fraktion 1	0,8988	33,04	59,23	1,3732	1,3489
2	0,9136	45,47	43,45	1,2945	1,2059
3	0,9232	53,70	31,32	1,2160	1,0995
4	0,9285	62,47	17,20	1,1480	0,9554
5	0,9413	53,45	12,11	1,0508	0,7736

¹⁾ Bezugsquelle: Glastechnische Werkstatt *Keller*, Basel, St. Johannvorstadt.

Zum Vergleiche seien die spezifischen Gewichte der drei Bestandteile bei 15° angeführt:

Methylalkohol	0,792
Methylal	0,855
Methyl-formiat	0,975

Aus der Tabelle ergibt sich:

1. Im Anfange überwiegt im Destillate der Gehalt an Methylal (Sdp. 42°) gegenüber dem an Methyl-formiat (Sdp. 32°), dann kehrt sich das Verhältnis um. Nach den Siedepunkten müssten aber die ersten Anteile reicher an Methyl-formiat sein als die späteren. Also entsteht Methyl-formiat erst nach dem Methylal.

2. Die Oxydationswerte und die spezifischen Gewichte beweisen, dass das Destillat von Anfang an auch Methylalkohol enthält, und mit der Zeit reicher daran wird.

Es ist klar, dass sich das Methylal aus dem Formaldehyd und dem Methylalkohol der eingesetzten Formaldehydlösung bildet. In dem Masse, wie ein Teil des Formaldehyds in N-Methyl und Ameisensäure verwandelt wird, wird der eingesetzte Methylalkohol zum Teil auch mit Ameisensäure verestert. Sowohl die Verätherung zu Methylal wie die Veresterung zu Methyl-formiat wird katalysiert durch die freie Salzsäure, entstanden nach Gleichung (7). Ein Teil des vorhandenen Methylalkohols geht aber auch als solcher über. Dagegen bildet sich kein Methyl-formiat aus dem Formaldehyd. Das beweisen nicht nur die Ausbeuten an Methyl-formiat, Methylal und Methylalkohol gegenüber dem Methylalkoholgehalt der eingesetzten Formaldehydlösung, sondern auch die Versuche mit methylalkoholfreier Formaldehydlösung und mit Hexamethylenetetramin, über die in Abschnitt IV berichtet wird.

C. Die gasförmigen Reaktionsprodukte.

Wenn gasförmige Reaktionsprodukte zusammen mit leichtflüchtigen flüssigen entstehen, ist es aus physikalischen Gründen ohne Anwendung tiefer Kältegrade nicht möglich, durch Kühlung die flüssigen Produkte vollständig aus den gasförmigen abzuscheiden. Dagegen gelingt das durch Adsorption an oberflächenaktive Stoffe, wie Silicagel oder aktive Kohle, sowie auch durch Berieselung mit geeigneten Flüssigkeiten. Wir beschritten den letzteren Weg in der Form, dass wir das Kohlendioxyd nach dem Passieren des Liebigkühlers durch wasserbeschickte Vorlagen streichen liessen, ehe es in Kalivorlagen gebunden wurde. Die geringe Löslichkeit des Kohlendioxyds in Wasser spielte für unsere Zwecke keine Rolle.

Schon das Wasser des ersten Volhard-Kölbchens (V_1 , V'_1 in Fig. 1) nahm die Anteile des ätherischen Destillates praktisch vollständig auf, welche das Kohlendioxyd mit sich führte. Bei vorsichtig geleiteter Operation war es deshalb nicht nötig, während

der Versuchsdauer von etwa 8 Stunden die Wasservorlagen V_2 und V'_2 neu zu beschicken. Die Gewichtszunahme der Wasservorlagen ist aus der Zusammenstellung S. 902 ersichtlich. Sie wird überwiegend durch Methyl-formiat bedingt, in geringem Masse auch durch Methylal und Methylalkohol.

Der Inhalt der Wasservorlagen reagiert nämlich unmittelbar nach der Gewichtszunahme, die beim jeweiligen Umschalten der Wechselvorlage (Fig. 2) festgestellt wird, neutral gegen Lackmus und Kongo. Chlorionen waren nie nachweisbar, dagegen stets Ameisensäure. Da Methyl-formiat instabil gegen Wasser ist, ist das beweisend für Ameisensäure-methylester; Ameisensäure wurde durch Überführung in Bariumformiat und dessen Analyse, sowie nach der Calomelmethode¹⁾ nachgewiesen.

Der Gehalt an Ameisensäure-ester ergab sich aus dem an freier Säure nach vollständiger Hydrolyse.

Beispiel: Die Gewichtszunahme hatte für je 100 g vorgelegtes Wasser 4,3 g betragen. 10 cm³ der wässrigen Lösung verbrauchten gegen Methylrot 5,86 cm³ n. Natronlauge, entsprechend 3,52 g Methyl-formiat in je 100 cm³. Also beruht die Gewichtszunahme zur Hauptsache auf Methyl-formiat.

Methylal liess sich im vorgelegten Wasser durch die Morphin-Schwefelsäure-Farbreaktion nachweisen; in 100 g fanden sich nach der S. 905 beschriebenen Bestimmungsmethode nur 0,112 g Methylal.

Methylalkohol reicherten wir dadurch an, dass wir 2880 g vorgelegtes Wasser aus verschiedenen Operationen durch Destillation über Bariumcarbonat auf 280 g, und das Destillat durch erneute Destillation, wobei die Siedetemperatur 85—94° betrug, auf 27 cm³ konzentrierten, und den Methylalkohol als p-Nitrobenzoesäure-ester vom Smp. 94° identifizierten. Das spez. Gewicht des Konzentrates betrug bei 15° 0,9478, entsprechend 35% Methylalkohol, der natürlich grösstenteils aus Methyl-formiat stammt. Dass aber ein geringer Teil davon auch als solcher vom Kohlendioxyd mitgeführt wird, wurde bewiesen durch Bestimmung des Oxydationswertes im Vergleiche zum Gehalte an Methyl-formiat und Methylal nach der Methode S. 905.

Die Gewichtszunahme der Vorlagen V_1 und V_2 (Fig. 1) darf man als Methyl-formiat in Rechnung setzen, ohne einen ins Gewicht fallenden Fehler zu begehen.

Dass im übrigen die gasförmigen Reaktionsprodukte aus Kohlendioxyd bestanden und im besonderen frei von Methylchlorid waren, ist bereits S. 896 erwähnt worden.

Wir haben das Gas, das beim Arbeiten in luftgefüllter Apparatur die Kalivorlagen im Anfange der Operation unabsorbiert verlässt,

¹⁾ H. Franzen und F. Egger, J. pr. [2] **191**, 83 (1911).

der quantitativen Gasanalyse¹⁾ unterzogen, aber ausser Luft nichts darin nachweisen können; es enthielt nichts Brennbares und gab keine Flammenfärbungen. Diese Versuche haben wir nicht nur mit Ansätzen von 800 g, sondern auch mit solchen von 5 kg Formaldehyd-lösung durchgeführt.

D. Gesamtergebnis.

Die S. 902 mitgeteilte Gewichtsbilanz lässt sich auf Grund der Analysenergebnisse derselben Operation wie folgt detaillieren:

A. Destillationsrückstand:

Hydrochloride der flüchtigen Basen	342,0 g
Ameisensäure	44,8 g
(Calomelmethode 44,8 g, Laugentitration 43,3 g)	

B. Flüssiges Destillat:

Methyl-formiat	81,8 g
Methylal	51,3 g
Methylalkohol	9,5 g

C. Gasförmige Produkte:

Kohlendioxyd	53,5 g
Methyl-formiat	10,5 g

Daraus ergibt sich folgende Bilanz für die N-Methylgruppen und die Ameisensäure, die primär bei der Operation gebildet wurden:

a) N-Methylgruppen:

(berechnet aus der Gewichtszunahme der Hydrochloride der flüchtigen Basen gegenüber dem eingesetzten Ammoniumchlorid)	45 g
---	------

b) Ameisensäure:

1. gefunden als Kohlendioxyd	46 g
2. „ „ Methyl-formiat	63 g
3. „ „ freie Ameisensäure	44 g
Gesamt-Ameisensäure	153 g

Division der Zahl für a) durch 15, das Molekulargewicht für Methyl, und von b) durch 46, das Molekulargewicht für Ameisensäure, ergibt das Molekularverhältnis 3 : 3,3, also

$$1 : 1,1.$$

Demnach ist bei der Operation mit 10% Genauigkeit auf eine N-Methylgruppe eine Molekel Ameisensäure gefunden worden, entsprechend dem, was für den Fall der *Cannizzaro*-Reaktion des Formaldehyds zu erwarten ist (vgl. S. 896).

IV. Varianten.

*Emde*²⁾ hat bei der Darstellung von Methylamin aus Ammoniumchlorid- und Handels-Formaldehydlösung auch dann Methyl-formiat

¹⁾ Herrn Privatdozent Dr. *Erlenmeyer* danken wir auch an dieser Stelle bestens für seine Hilfe.

²⁾ Apoth. Ztg. **44**, 1125 (1929).

als Nebenprodukt erhalten, wenn er Formaldehydlösung Ph. Helv. IV verwandte, die nach dem Verfahren von *Gebauer*¹⁾ von Methylalkohol befreit worden war.

Das steht im Widerspruche mit den quantitativen Ergebnissen, über die im vorangehenden Abschnitte III berichtet ist; die Gesamtausbeute an Methylalkohol in Form von solchem, von Methylal und Methylformiat erreicht nicht den Einsatz an Methylalkohol in Form von Handels-Formaldehydlösung, methylalkoholhaltig.

Wir haben daher die Methylamin-Darstellung in der beschriebenen Weise auch mit Ammoniumchlorid und 30-proz. Formaldehydlösung, methylalkoholfrei, sowie mit Hexamethylen-tetramin und Salzsäure unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt²⁾.

Aber wir erhielten in keinem Falle ein leichtflüchtiges Destillat mit Gehalt an Ameisensäure-methylester oder Methylal, sondern entweder überhaupt kein Destillat, oder, gegen Ende der Operation, wenige Tropfen dickflüssiges Destillat, das nur freie Ameisensäure und Formaldehyd in Wasser enthielt.

Also erklärt sich der Befund von *Emde* so, dass nach dem Verfahren von *Gebauer* unter Laboratoriumsbedingungen entgegen den Angaben der Patentschrift nicht aller Methylalkohol aus der Formaldehydlösung entfernt wird.

Bestehen bleibt aber die erstmals von *Emde*³⁾ festgestellte Bildung von Methylchlorid und Ameisensäure aus Paraform und Salzsäure ohne Ammonium- oder Aminsalze unter den Bedingungen der *Plöchl*-Reaktion; als wir dabei statt Paraform methylalkoholfreie 30-proz. Formaldehydlösung und konz. Salzsäure ($d = 1,19$) verwandten, erhielten wir gleichfalls beträchtliche Mengen Methylchlorid und Ameisensäure.

Wir benutzten dabei wieder die S. 898 abgebildete Apparatur, wobei wir noch zwischen letztes Gabelrohr und Blasenähler einen mit Stangenkali und Natronkalk beschickten Absorptionsturm einschalteten. Das Methylchlorid strich unabsorbiert durch die Vorlagen, während bei Gegenwart hinreichender Mengen von Ammonium- oder Aminsalzen ausser der verdrängten Luft kein Gas die Apparatur verlässt. Das Methylchlorid wurde im Gasometer über gesättigter Kochsalzlösung aufgefangen, und dadurch identifiziert, dass es mit charakteristischer grüner Flamme unter Entwicklung von Salzsäure brennt. Hält man ein mit Wasser ausgeschwenktes Becherglas umgekehrt über die Flamme, so sieht man

¹⁾ D. R. P. 470276; C. 1929, I, 2818.

²⁾ Der *Holzverkohlungsindustrie*, Konstanz, sind wir für Überlassung von 30-proz. Formaldehydlösung, methylalkoholfrei, und Herrn Direktor Dr. W. Zeiss von der *Schering-Kahlbaum A.-G.*, Berlin, für die Überlassung von reinem Hexamethylen-tetramin zu bestem Danke verpflichtet.

³⁾ Apoth. Ztg. 44, 1125 (1929).

Salzsäurenebel, und der Inhalt des Becherglases gibt die Reaktionen wässriger Salzsäure.

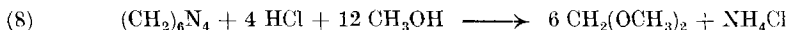
Schliesslich kann man Methylal zum Hauptprodukte der Reaktion machen, wenn man von vornherein entsprechende Mengen Methylalkohol zusetzt.

Verwendet man z. B. 200 g Ammoniumchloridlösung, 600 g Formaldehydlösung (40 Vol.-Proz., Arzneibuchqualität) und 200 g Methylalkohol, so scheidet sich wenige Minuten nach Beginn des Erhitzens eine klare Flüssigkeitsschicht nach oben ab, die sich zusehends vermehrt, während die darunter befindliche wässrige Schicht anfangs milchig getrübt ist und sich langsam klärt. Bei 48° Innentemperatur setzt flotte Destillation ein, die etwa eine Stunde dauert, und Methylal mit anfangs wenig, später mehr Methylformiat gibt. Auf Grund dieser Beobachtung haben wir folgende Methode zur Darstellung von Methylal aus Hexamethylen-tetramin, Salzsäure (1,19) und Methylalkohol ausgearbeitet.

Ein Gemisch aus

104 g Hexamethylen-tetramin (1 Mol.)
400 g Salzsäure (d = 1,19) (4 Mol.) und
400 g Methylalkohol

liefert bei sofortiger Destillation nahezu die theoretische Menge Methylal nach Gleichung (8), z. B. 456 g,



mit nur wenigen Prozenten Methylformiat.

Lässt man aber den Ansatz zunächst ohne Methylalkohol 14 Tage bei Zimmertemperatur stehen, bevor man ihn nach Zusatz des Methylalkohols destilliert, so krystallisiert reichlich Ammoniumchlorid aus, und der Gehalt des Methylals an Methylformiat erreicht etwa 25%.

Nach demselben Prinzip lassen sich die Methylenäther anderer Alkohole mit Hexamethylen-tetramin und wässriger Salzsäure herstellen. Als wir mit der Ausarbeitung von Vorschriften für die Methylenäther des Äthyl-, n-Propyl-, i-Propyl- und i-Amylalkohols beschäftigt waren, wurde uns das englische Patent 338624 der *Imperial Chemical Industries Ltd.*¹⁾ bekannt. Wir verweisen auf dessen Angaben mit dem Hinzufügen, dass wir unsere oben mitgeteilte Vorschrift zur Herstellung von Methylal für überlegen halten, dagegen ist die Arbeitsweise des englischen Patentes für die Darstellung höherer Methylenäther zweckmässig. Über den Gehalt der Methylenäther an Ameisensäure-estern macht die Patentschrift keine Angaben.

Basel, Pharmazeutische Anstalt der Universität, Juni 1931.

¹⁾ C. 1931, I, 1164; E. P. 338628 vom 30. 8. 1929, ausgel. 18. 12. 1930.

Zur Darstellung der Ellagsäure.

von M. Nierenstein.

(16. VI. 31.)

Mit Bezug auf die Arbeit von *Zetzsche* und *Graefe*¹⁾ sei hier kurz über eine bequeme Methode, die 50—60% Ellagsäure in beliebigen Mengen aus Gallotannin liefert, berichtet. Gemeinsam mit den HH. *W. C. Spiers* und *A. Geake*²⁾ habe ich sie für quantitative Zwecke s. Zt. ausgearbeitet. Man löst z. B. 50 g Handelstannin in 1 Liter Wasser und bläst staubfreie Luft unter Zusatz von 20 g Natriumbicarbonat, in 1 Liter Wasser gelöst, 48 Stunden lang durch. Das so gewonnene Natriumsalz gibt beim Zersetzen mit verdünnter Salzsäure, Waschen und Trocknen bei 160° analysenreine Ellagsäure (vgl. S. 280 der Arbeit mit *Spiers* und *Geake*), die mit Salpetersäure die *Griessmeyer*'sche³⁾ Reaktion schön zeigt. Aus Pyridin krystallisiert sie in der von *Perkin* und mir⁴⁾ beschriebenen Weise, in Übereinstimmung mit *Zetzsche* und *Graefe*. Das Tetra-acetat hat den von *Perkin* und mir angegebenen Smp. 343—346°, was mit dem Smp. 317—319° von *Zetzsche* und *Graefe* nicht übereinstimmt (Analyse auf S. 280 der Arbeit mit *Spiers* und *Geake*).

Chem. Institut der Universität Bristol, England.

Contribution à l'étude de la décomposition thermique de l'hydrogène sulfuré.

Décomposition par l'arc électrique en présence ou non d'anhydride carbonique

par P. Ferrero et J. Corbaz.

(10. VII. 31.)

L'hydrogène sulfuré est de nos jours un gaz résiduel important dans de nombreuses fabrications. C'est notamment la forme sous laquelle le soufre est éliminé des gaz d'éclairage, de cokerie ou du gaz à l'eau par divers procédés d'épuration tels que le procédé *Petit*, procédé récent dans lequel l'hydrogène sulfuré et l'anhydride carbonique du gaz sont fixés par une solution de carbonate de potassium, puis libérés par l'action de l'anhydride carbonique sous forme d'un mélange concentré d'hydrogène sulfuré et d'anhydride carbonique. Un autre procédé de désulfuration consiste à laver le gaz par une solution ammoniacale et à récupérer l'ammoniac sous forme

¹⁾ *Zetzsche* und *Graefe*, *Helv.* **14**, 240 (1931).

²⁾ *Nierenstein*, *Spiers* und *Geake*, *Soc.* **119**, 279 (1921).

³⁾ *Griessmeyer*, *A.* **160**, 55 (1871).

⁴⁾ *Perkin* und *Nierenstein*, *Soc.* **87**, 1412 (1905).

de sulfate par l'acide sulfurique, ce qui libère, par décomposition des sulfure et carbonate d'ammonium formés, un mélange concentré d'hydrogène sulfuré et d'anhydride carbonique, etc.

L'hydrogène sulfuré ne peut en effet être abandonné sans autre lorsqu'il est produit en grandes quantités, à cause de sa toxicité et de l'intérêt que présente sa valorisation soit sous forme de soufre élémentaire, soit sous forme d'anhydride sulfureux, d'acide sulfurique ou de ses sels. Le problème se trouvant posé sur une très grande échelle par le développement de certaines industries, il semble intéressant de reprendre l'étude de certaines des propriétés de l'hydrogène sulfuré. Nous avons voulu rapidement revoir les travaux pour la plupart anciens et peu précis sur le comportement de l'hydrogène sulfuré aux hautes températures et notamment sa décomposition thermique par l'arc électrique. Notre intention n'a pas été de refaire une étude physico-chimique de l'équilibre de cette dissociation à des températures élevées, étude qui a été menée à chef d'une façon remarquable par *Randall* et *Biskowski*¹⁾. Par contre, il nous a semblé que les travaux pour la plupart anciens et peu précis, comme nous l'avons déjà souligné, sur la décomposition thermique de l'hydrogène sulfuré par l'arc électrique n'avaient pas été effectués dans des conditions opératoires assez variées pour qu'on puisse se faire une idée suffisamment précise de la réaction.

Ce travail vise donc à reprendre rapidement l'étude de cette décomposition thermique afin de donner une idée schématique mais plus exacte de ce processus. En outre, l'anhydride carbonique étant fréquemment libéré de gaz industriels à côté de l'hydrogène sulfuré, il était nécessaire d'étudier ce phénomène en présence d'anhydride carbonique.

Nous rappellerons brièvement ci-après les quelques données de la littérature sur la réaction réversible $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{S}$.

La synthèse de l'hydrogène sulfuré à partir des éléments a lieu entre 215° et 440°²⁾ et sa vitesse augmente graduellement avec la température (par exemple entre 230° et 360°³⁾. L'adjonction d'oxygène³⁾ à l'hydrogène augmente dans certaines conditions la quantité d'hydrogène sulfuré formé; au contraire, si l'hydrogène est dilué par de l'azote³⁾ la réaction est moins rapide qu'en présence d'hydrogène seul. Le platine⁴⁾, le phosphore⁴⁾, etc. favorisent la synthèse directe de l'hydrogène sulfuré.

La dissociation de l'hydrogène sulfuré qui commence aux environs de 400°⁵⁾ n'est complète que vers 1690°⁶⁾; cette réaction est d'autant plus rapide que la température est plus élevée; à 440° par exemple (point d'ébullition du soufre), 7% de l'hydrogène sulfuré est dissocié⁷⁾.

¹⁾ Am. Soc. **110**, 368 (1918).

²⁾ H. Pélabon, C. r. **124**, 686 (1897).

³⁾ Norrish et Rideal, Soc. **123**, 696, 1689, 3202 (1923).

⁴⁾ Milbauer, Ann. Chim. Physique [8] **10**, 125 (1907).

⁵⁾ V. Meyers, C. r. **74**, 195 (1872).

⁶⁾ C. Langer et V. Meyer, B. **18**, 135 (1885).

⁷⁾ N. Beketoff, B. **4**, 933 (1871).

Un refroidissement énergique (système chaud-froid) favorise cette réaction, car dans ces conditions la vitesse de recombinaison de l'hydrogène et du soufre gazeux est inférieure à celle de refroidissement du système dissocié¹⁾.

Cette oxydation de l'hydrogène sulfuré est en outre favorisée par la présence de charbon actif, de fer²⁾ (meilleurs résultats qu'avec le platine), de matières poreuses réfractaires (pierre ponce, porcelaine poreuse³⁾), etc.

Le soufre obtenu par oxydation incomplète de l'hydrogène sulfuré est du soufre amorphe en partie insoluble dans le sulfure de carbone et qui se transforme par simple fusion en soufre amorphe soluble dans le sulfure de carbone⁴⁾.

Nous noterons ici que le soufre liquide absorbe l'hydrogène sulfuré, mais pas l'hydrogène; l'hydrogène sulfuré absorbé est dégagé lors de la solidification du soufre⁵⁾.

Ayant à traiter à l'arc électrique le système ($\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$), nous ferons remarquer que l'anhydride carbonique est partiellement décomposé par l'étincelle électrique d'après l'équation



si cette réaction a lieu en présence de vapeur de soufre, il pourrait se former de l'oxysulfure de carbone et de l'anhydride sulfureux⁶⁾:



PARTIE EXPÉRIMENTALE.

I. Appareils.

Notre installation comprenait les appareils suivants:

A) Bombe d'anhydride carbonique.

B) Appareil de Kipp générateur d'hydrogène sulfuré.

C) Flacon laveur contenant de l'acide chlorhydrique dilué.

D) Flacon laveur contenant de l'eau.

E) Grand gazomètre destiné à être rempli du «gaz originel», c'est-à-dire du système gazeux à expérimenter; ce gazomètre contient une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium, ceci afin de diminuer la solubilité des gaz et plus spécialement de l'hydrogène sulfuré et de l'anhydride carbonique dans l'eau; cette solution a été saturée du mélange gazeux à expérimenter.

F) Anémomètre gradué en litres d'hydrogène sulfuré par heure.

G) Deux tubes à pentoxyde de phosphore.

H, H*) Chambres à réaction; au cours de nos recherches, nous avons utilisé deux chambres à réaction différentes:

H*) une chambre en verre et à 4 tubulures latérales (2 paires d'électrodes); le tube adducteur des gaz pénétrant à l'intérieur de la chambre, l'arc est ainsi soufflé par le courant gazeux;

H) une chambre en quartz et à 8 tubulures latérales, chaque paire de tubulures étant placée à 90° des précédentes; les deux électrodes (r et r') sont introduites par exemple dans les tubulures supérieures à travers des bouchons de caoutchouc; l'une des électrodes est mise en communication avec la terre (m); l'autre électrode est reliée à l'une des bornes (n) du secondaire d'un transformateur à haute tension; on pourrait

¹⁾ Berthelot, C. r. **40**, 1153 (1905).

²⁾ H. Buff et A. W. Hofmann, A. **113**, 129 (1860).

³⁾ Chim. et Ind. **1**, 187 (1920): Br. fr. 491958.

⁴⁾ Berthelot, C. r. **44**, 318 (1857) et **70**, 941 (1870); Moissan, **1**, 325 (1904).

⁵⁾ H. Pélabon, C. r. **124**, 35 (1897).

⁶⁾ M. Chevrier, C. r. **69**, 136 (1869).

Autres sources consultées: A. Boillot, C. r. **70**, 97 (1870); Berthelot, C. r. **82**, 1360 (1876); B. Lepsius, B. **23**, 1642 (1890); G. Preuner, Z. anorg. Ch. **55**, 279 (1907); J. H. Barlett, C. **1929**, **1**, 1902; D. R. P. 298844 et 326159; Br. fr. 534274, etc.

placer dans une tubulure inférieure (s) un thermocouple permettant de contrôler la température des gaz. La partie évasée de la chambre à réaction (v) et dans laquelle se dépose le soufre fondu, est protégée de ce dernier par du papier d'amiante (w).

I) Deux précipiteurs *Cottrel* dans lesquels la fine poussière de soufre provenant de la chambre à réaction est arrêtée; ces précipiteurs sont constitués par un long tube de verre et par deux armatures métalliques: une feuille de papier d'étain (t) forme l'armature externe qui est mise en communication avec la terre (m); l'armature interne est un fil rigide d'acier (u) de 2,5 mm. de diamètre, bien centré à l'intérieur du tube de verre; ce fil est réuni à l'un des pôles (o) d'une bobine d'induction, l'autre pôle étant à la terre; la bobine d'induction est alimentée par un accumulateur de deux volts.

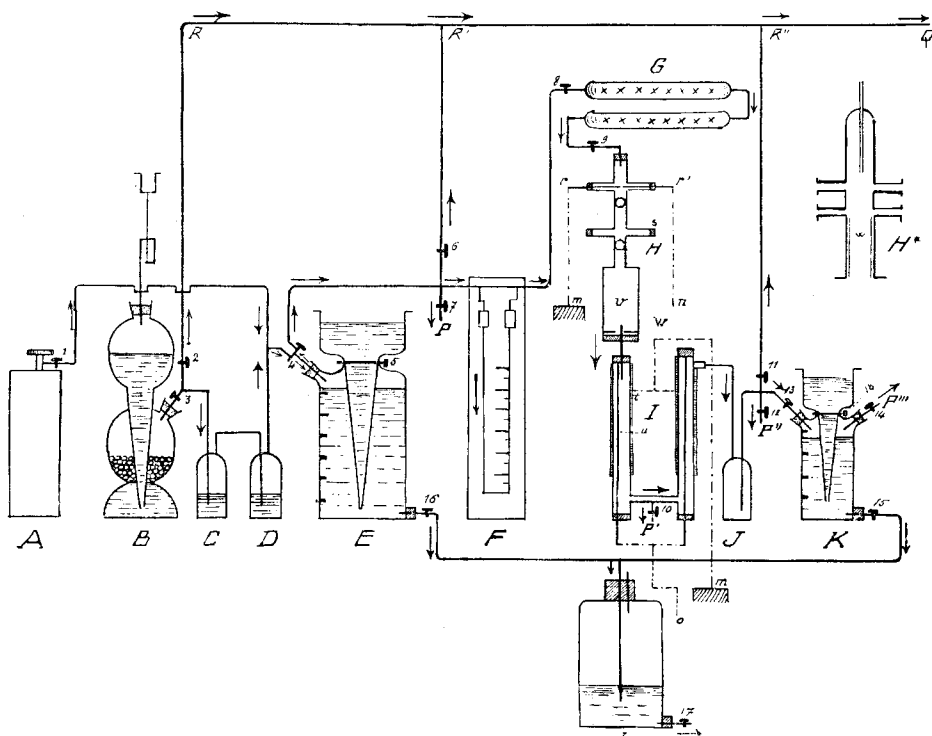


Fig. 1.

Schéma de l'appareil. Echelle ca. 1/20. ——— = lignes électriques.

Les lettres et les chiffres se rapportent à la description des appareils.

Les flèches indiquent le chemin suivi par les gaz et par la saumure.

J) Flacon de sûreté destiné à éviter les retours dans les *Cottrel* du liquide placé en K.

K) Petit gazomètre dans lequel on reçoit le «gaz recueilli» en vue de son analyse et éventuellement de la mesure de la contraction, etc.; ce gazomètre a été rempli et gradué de la même manière que le gazomètre de départ (E).

L) Flacon réservoir dans lequel la saumure provenant des gazomètres (E) et (K) est recueillie.

P, P', P'', P''') Prises de gaz en vue de l'analyse.

R, R', R'') Conduites pour l'évacuation des gaz par la cheminée (Q).

1, 2... 18) Robinets. 4) Robinet à deux voies permettant d'envoyer soit l'hydrogène sulfuré ou l'anhydride carbonique dans le gazomètre, soit le mélange gazeux dans l'anémomètre.

Les électrodes employées au cours de ces recherches étaient constituées par des barres cylindriques de diamètre variable et arrondies en leurs extrémités, en fer, acier, nickel, cuivre, laiton, bronze, charbon, platine et tungstène, ces dernières électrodes étant formées par l'association en faisceau de plusieurs fils minces.

Nous avons utilisé pour réaliser l'arc électrique les courants suivants:

- a) courant alternatif à haute tension, produit par transformation d'un courant alternatif industriel de 250 volts à l'aide d'un transformateur à haute tension (5000 à 8000 volts);
- b) courant alternatif industriel à faible tension (250 volts);
- c) courant continu de 120 volts.

L'intensité des courants passant dans l'arc a pu être modifiée à volonté par l'emploi de résistances appropriées.

On mesure l'intensité et la tension du courant électrique passant dans l'arc au moyen d'un milli-ampèremètre sensible ou d'un ampèremètre et d'un voltmètre; pour simplifier les calculs, nous n'avons pas tenu compte du coefficient de puissance.

II. Description d'une opération.

L'essai complet que nous décrivons ci-après se rapporte au cas le plus général d'un système gazeux H_2S-CO_2 à environ 25% d'hydrogène sulfuré, l'arc étant produit par un courant alternatif à haute tension.

Remarque: Les chiffres et les lettres que nous introduisons dans cette description se rapportent au schéma de l'appareil (fig. 1).

1. Préparation du gaz originel: H_2S+CO_2 par ex.

Le gazomètre initial (E) est complètement rempli de la solution saturée de chlorure de sodium, solution qui a été préalablement saturée du mélange gazeux H_2S+CO_2 à expérimenter; après avoir chassé l'air contenu dans le Kipp et dans les canalisations séparant (A) et (B) du gazomètre (E), ceci afin d'éviter les dangers d'explosion dus au gaz tonnant (oxygène de l'air + hydrogène produit lors de la dissociation de l'hydrogène sulfuré par l'arc), on introduit successivement et en proportion convenable dans ce gazomètre initial les constituants du système gazeux à expérimenter: l'anhydride carbonique utilisé provenait d'une bombe (A); l'hydrogène sulfuré a été préparé dans un Kipp (B):

soit au moyen d'acide chlorhydrique technique dilué de moitié et de sulfure de fer, cet hydrogène sulfuré ainsi obtenu et titrant ca. 89,5% a été utilisé au cours de nos premiers essais qualitatifs, essais dont nous n'avons pas noté les résultats dans ce rapport;

soit au moyen d'acide chlorhydrique pur (exempt de chlore et d'arsenic, densité = 1,126 et que nous avons dilué de moitié), et de cubes de sulfure de baryum spécialement préparés d'après *Winkler* pour développer un hydrogène sulfuré pur (ca. 98%).

L'hydrogène sulfuré ainsi obtenu est lavé tout d'abord dans de l'acide chlorhydrique dilué (C) pour éliminer les traces d'hydrogène arsénié, puis dans de l'eau (D) pour enlever l'acide chlorhydrique entraîné.

Lorsque la diffusion des divers gaz du mélange est complète, le système gazeux est analysé, la prise de gaz se faisant par le robinet (7) après avoir rincé la canalisation avec le gaz originel. Voir les méthodes analytiques employées p. 917.

2. Opération proprement dite.

Opérer successivement comme suit: On commence par vérifier l'étanchéité parfaite de l'appareil. Puis, le gazomètre récepteur (K) étant complètement rempli par la saumure, on rince toutes les canalisations de (E) à (K) avec le gaz originel contenu dans (E); le gaz de rinçage est évacué dans la cheminée (Q), le robinet (11) étant ouvert.

Les deux précipiteurs *Cottrel* (I) sont alors mis en activité en fermant le circuit de la bobine d'induction.

Le débit du courant gazeux étant faible (ca. 5 litres par heure) et les électrodes (r) et (r') étant très rapprochées, on amorce l'arc par de violentes ruptures dans le circuit du secondaire du transformateur à haute tension; l'arc étant stable, on règle l'intensité du courant à la valeur voulue au moyen de résistances appropriées et en déplaçant l'électrode de terre (r) on augmente à volonté la distance séparant les points d'attache de l'arc sur les deux électrodes.

On règle la vitesse du courant gazeux à un débit déterminé que l'on maintient constant à l'aide du robinet (4) et de l'anémomètre (F).

Lorsque tout l'appareil a été suffisamment purgé, on ferme le robinet (11) et on envoie le gaz à recueillir, soit à travers (13) dans le gazomètre récepteur (K), soit à travers (10) ou (12) dans une burette de *Bunte* par exemple, en vue de son analyse.

On note alors toutes les conditions expérimentales de l'essai.

Lorsque la quantité de gaz recueilli est suffisante, on arrête l'opération en interrompant tout d'abord le courant gazeux (fermer 4), puis le courant de l'arc au transformateur et enfin le courant alimentant les *Cottrel*.

Il suffit alors de procéder à l'analyse du gaz recueilli.

Remarques: 1. La prise d'échantillons du gaz recueilli peut se faire soit directement dans la burette de *Bunte* (par les robinets 10 ou 12), soit par l'intermédiaire du gazomètre récepteur (K), puis prise de gaz par le robinet 14.

2. Les difficultés observées lors de l'amorçage de l'arc proviennent en grande partie de la faible conductibilité électrique de l'hydrogène sulfuré, ce qui n'est pas le cas avec l'air et l'anhydride carbonique.

3. Le soufre formé par la dissociation de l'hydrogène sulfuré dans la chambre à réaction se retrouve en partie sous forme de soufre liquide qui coule puis se solidifie contre les parois plus froides de la partie évasée (v) de la chambre à réaction et en partie sous la forme d'un nuage constitué par une poussière presque impalpable de soufre qui, après avoir traversé la chambre à réaction, est arrêtée par les *Cottrel*; une faible proportion de ce soufre amorphe, par suite de la fusion antérieure de la plus grande partie de ce dernier, est insoluble dans le sulfure de carbone.

4. L'emploi des précipiteurs *Cottrel* est absolument indispensable, sinon la fine poussière de soufre amorphe obstruerait les canalisations.

Au début de l'expérience, les précipiteurs étant parfaitement propres, le rendement des *Cottrel* est excellent et presque tout le soufre entraîné par le courant gazeux est arrêté; mais au cours des essais, le fil métallique (u) constituant l'armature interne s'encrasse très rapidement par la formation d'un dépôt adhérent de soufre, ce qui affaiblit de plus en plus l'efficacité des dépoussiéreurs. Le dépôt de soufre contre l'armature interne pourrait être évité par exemple en secouant périodiquement et au moyen d'un dispositif mécanique approprié les précipiteurs *Cottrel*.

3. Analyse.

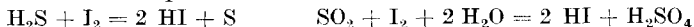
Nous décrivons ci-après les méthodes employées au cours de l'analyse complète d'un gaz contenant dans le cas le plus général H_2S , H_2 , CO_2 , CO , CH_4 , O_2 et éventuellement SO_2 .

L'analyse a été effectuée par les méthodes usuelles gazométriques par absorption (H_2S , SO_2 , O_2 , CO), puis par combustion (H_2 , CH_4).

La burette de *Bunte* de 50 cm^3 utilisée, étant remplie de la solution saline saturée du gaz originel ($H_2S + CO_2$), on y introduit 50 cm^3 du gaz à analyser, la mesure des volumes gazeux se faisant toujours dans les mêmes conditions.

On dose alors $H_2S + SO_2$ éventuel en mesurant l'absorption due à l'oxydation de l'hydrogène sulfuré et de l'anhydride sulfureux éventuel¹⁾ par une solution titrée

¹⁾ La méthode de séparation est basée sur les deux réactions suivantes:



Norrish et *Rideal* (loc. cit.).

d'iode, préalablement saturée de CO_2 . La solution d'iode qui contient 11,34 gr. d'iode par litre est telle que 1 cm^3 de cette solution correspond à 1 cm^3 H_2S à 0° et 760 mm. Hg.

L'acide sulfurique formé par oxydation de l'anhydride sulfureux est alors dosé gravimétriquement dans la liqueur contenue dans la burette de *Bunte*, par exemple comme sulfate de baryum.

Par différence on obtient H_2S .

Le gaz résiduel contenant H_2 , CO_2 , CO , CH_4 et O_2 est alors transvasé dans un appareil d'*Orsat* dont la burette graduée est remplie d'une solution saline saturée.

Dans l'*Orsat*, on dose successivement: CO_2 par absorption dans une solution de potasse caustique; O_2 par absorption dans une solution alcaline de pyrogallol; CO par absorption dans une solution ammoniacale de chlorure cuivreux.

Au gaz résiduel contenant H_2 et CH_4 , on ajoute dans l'*Orsat* un excès connu d'air; le mélange gazeux est alors transvasé dans une pipette à explosion de *Hempel* remplie de mercure; après avoir produit l'explosion, on mesure la contraction et on absorbe le CO_2 formé dans la potasse caustique; par calcul on en déduit H_2 et CH_4 .

Remarques: Nous avons vérifié que le gaz recueilli ne contenait pas de sulfure de carbone, par passages répétés du gaz sur de la triéthyl-phosphine, réactif spécifique du sulfure de carbone.

Au cours de chaque analyse, nous avons noté la température et la pression atmosphérique, valeurs que nous n'indiquerons pas dans les tableaux qui résument nos expériences, ceci afin de les simplifier (en général 22° C. et 730 mm.).

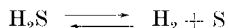
Nous décrirons plus loin, au cours d'un essai (voir p. 919) comment nous avons fait les calculs en vue de l'interprétation des résultats.

III. Résultats expérimentaux.

Au cours de nos expériences, nous avons étudié l'action de l'arc électrique tout d'abord sur des gaz purs: hydrogène sulfuré, anhydride carbonique, puis sur des mélanges gazeux binaires: $\text{H}_2\text{S} + \text{N}_2$ et $\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$ à environ 25% H_2S , ce dernier système nous intéressant plus particulièrement. Nous donnons ci-après un résumé¹⁾ des résultats expérimentaux obtenus au cours de nombreux essais.

A. — CAS DE L'HYDROGÈNE SULFURÉ.

Nous avons voulu tout d'abord nous rendre compte rapidement de l'action de différents facteurs sur la dissociation thermique de l'hydrogène sulfuré par l'arc électrique:



En ce qui concerne la nature du courant d'alimentation, nous avons utilisé pour réaliser l'arc les courants suivants: 1. Courant continu 120 volts; 2. Courant alternatif à faible tension; 3. Courant alternatif à haute tension.

1. *Emploi d'un courant continu.* — Au cours de ces essais utilisant un courant continu de 120 volts produit par une dynamo, nous nous sommes rapidement rendu compte que l'emploi d'un tel

¹⁾ Les chiffres que nous donnons pour les rendements chimique et énergétique n'ont une valeur absolue que dans le cas de notre appareil; en effet nous avons pu nous convaincre que la forme et les dimensions de la chambre à réaction jouent un rôle très important et influencent directement les résultats.

courant d'alimentation était impossible, tout au moins dans nos conditions de travail, et ceci en grande partie à cause de l'intensité trop forte réalisée, cette intensité atteignant jusqu'à 10 ampères et produisant, tout au moins localement, des températures très élevées.

Nous avons en effet observé: a) la fusion et la volatilisation du platine dans des essais avec électrodes de platine de 2,5 mm. de diamètre; b) l'attaque très rapide des électrodes de charbon (6 mm. de diamètre), attaque qui a pour effet de désamorcer l'arc en augmentant la distance entre les têtes des deux électrodes.

2. *Emploi d'un courant alternatif à faible tension*, courant alternatif industriel de 250 volts.

A cause de l'intensité relativement forte du courant, comparée à celle réalisée avec les courants à haute tension, l'arc est extrêmement lumineux.

Les résultats de ces essais, qui ont tous été effectués avec des électrodes de charbon de 6 mm. de diamètre, sont résumés dans le tableau I.

Tableau I.

N°	Ecartement électrodes mm.	Débit lit./h.	Tension volts	Intensité m.-a.	Puissance watts	R. Chim. %	S employé gr./h.	S formé gr./h.	S au kwh gr.	R. En. %	R. Chim. × R. En.
1	1	20	54,3	2180	108	18	26,1	4,7	44	7,9	142
2	1—2	11	60,4	4520	273	50,4	14,4	7,3	27	4,8	242
3*	1—3	23,5	70	4370	297	38	30,7	11,7	39	7,2	272

Remarques générales concernant le calcul et l'interprétation des résultats.

a) L'astérisque après le numéro d'ordre de l'essai indique l'emploi de la chambre à réaction en verre, tous les autres essais ayant été faits avec la chambre à réaction en quartz.

b) L'«écartement» des électrodes est la distance en mm. qui sépare les extrémités des deux électrodes, distance que l'on mesure approximativement pendant l'expérience.

c) Le «débit» en litres par heure est mesuré à l'aide d'un anémomètre gradué avec du H₂S à 98% à 22° et sous 730 mm. de Hg.

d) «R. Chim.» = rendement chimique, c'est-à-dire la quantité en % du H₂S qui a été dissociée au cours de l'essai.

S'il reste par exemple 25% H₂S non transformé dans le gaz recueilli, le «R. Chim.» = 75%.

e) «gr. S employé par heure» = la quantité en gr. d'hydrogène sulfuré calculée en soufre mise en œuvre lors de l'écoulement du gaz originel (ici H₂S à 98%) à un débit déterminé et pendant une heure, 1 litre H₂S à 18° et 730 mm. Hg pesant 1,387 gr. et correspondant à 1,306 gr. de soufre.

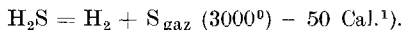
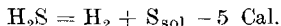
f) «gr. S formé par heure» = la quantité en gr. de soufre qui s'est libérée par la dissociation de l'hydrogène sulfuré contenu dans le gaz originel pendant une heure. Si

par exemple, il reste dans le gaz recueilli 25% H_2S , soit ca. le quart de l'hydrogène sulfuré du gaz originel, et que la quantité de soufre employée pendant une heure soit de 32 gr., il s'est formé pendant une heure 24 gr. de soufre (soit les trois quarts de 32 gr.).

g) «*gr. S au kwh*» = la quantité en gr. de soufre qui s'est formé par kwh, quantité obtenue en divisant les «*gr. S formé par heure*» par les kwh mis en œuvre, kwh obtenus à partir des moyennes des valeurs de l'intensité et de la tension, valeurs qui ont été notées toutes les cinq minutes au cours de l'essai.

h) «*R. En.*» = le rendement énergétique en %. Les bases de calcul du «*R. En.*» sont les suivantes :

La chaleur de formation de l'hydrogène sulfuré à haute température (ca. 3000°) à partir de l'hydrogène et du soufre gazeux est de + 50 Cal. En effet nous avons trouvé dans les tables de *Landolt* et dans le *Chemiker-Kalender* de 1930 les équations thermochimiques suivantes :



Si théoriquement 32 gr. de soufre sont libérés à partir de l'hydrogène sulfuré par 50 Cal., il faudra donc dépenser au minimum (*R. En.* 100%) 860 Cal., e'est-à-dire 1 kwh pour libérer 550 gr. de S.

i) «*R. Chim. × R. En.*» est le produit du rendement chimique en % par le rendement énergétique en %; la valeur de ce chiffre est importante et significative par le fait que ce produit tient compte à la fois du rendement chimique et du rendement énergétique d'une opération.

Les principales *remarques et conclusions* qui se dégagent de cette série d'essais sont les suivantes :

Avec des électrodes de charbon, l'arc est très stable et très facile à amorcer.

Nous avons déjà vu que l'arc est extrêmement lumineux à cause de la forte intensité du courant (2 à 4,5 ampères).

Une partie du soufre formé coule contre les parois chaudes de la chambre à réaction et se solidifie dans les parties plus froides, le reste du soufre qui est constitué par un nuage de particules très fines, est arrêté par les *Cottrel*.

En ce qui concerne la nature du courant employé, les essais qui suivent (*N^{os} 11, 12 et 13, tableau II*) nous montrent que dans les mêmes conditions, mais avec un courant alternatif à haute tension, les «*R. Chim.*» sont inférieurs (31 % au lieu de 38 %), les «*R. En.*» sont de beaucoup supérieurs (47 % au lieu de 7 %), les produits «*R. Chim. × R. En.*» sont de l'ordre de 1000 à 1500, tandis qu'avec le courant à faible tension ce produit atteint ca. 275; ces faits proviennent en grande partie des températures locales trop élevées réalisées par la très forte intensité du courant alternatif à faible tension.

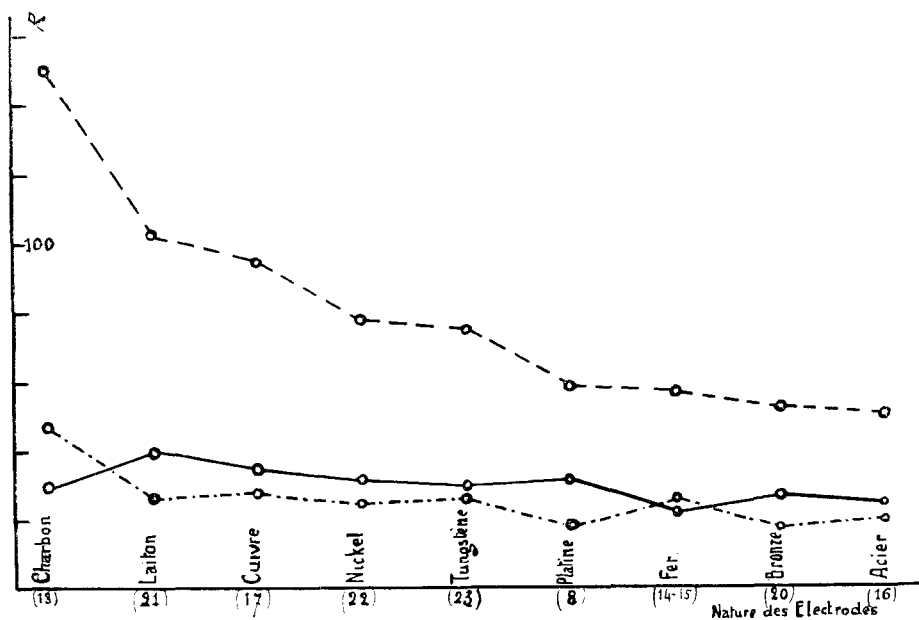
¹⁾ La thermodynamique permet de déduire à partir des valeurs des constantes d'équilibre *K* pour les différentes températures la tonalité thermique d'une réaction. Si l'on part des valeurs de *K* données par *Randall et Biskowski* (loc. cit.), on peut ainsi justifier le chiffre de 50 Cal. fixé pour la chaleur de formation du H_2S à haute température (ca. 3000°) à partir de H_2 et de S gazeux.

3. *Emploi d'un courant alternatif à haute tension*, produit par transformation d'un courant alternatif industriel de 250 volts à l'aide d'un transformateur à haute tension.

Les résultats de ces essais sont résumés dans le tableau II. Les essais sont classés d'après la «nature» des électrodes employées.

Remarques et interprétation des résultats.

a) *Comparaison des électrodes utilisées au point de vue des rendements:*



Graphique I.

Influence de la nature des électrodes: Essais avec débit de ca. 25 lit./h. et écartement de ca. 3,5 mm. (Corps classés par ordre de «R. Chim. x R. En.» décroissant.)

Remarques pour tous les graphiques: Pour simplifier, les points des courbes ont été joints par des droites; les chiffres entre parenthèses se rapportent aux numéros des essais correspondants.

Dans tous les graphiques, «R.» en ordonnée signifie rendement:

—○— se rapporte au «R. Chim.».
 —○— „ „ „ «R. En.».
 —○— „ „ „ $\frac{\text{«R. Chim.} \times \text{R. En.»}}{10}$

Pour cette comparaison, nous avons retenu les essais au cours desquels le débit est de ca. 25 litres H₂S par heure et l'écartement des électrodes de ca. 3,5 mm.

Tableau II.

No.	Elec- trodes	Diamètre mm.	Ecarte- ment mm.	Débit lit./h.	Tension volts	Intensité m.-a.	Puissance watts	R. Chim. %	S employé gr./h.	S formé gr./h.	S au kwh gr.	R. En. %	R. Chim. × R. En.
4	Pt	2,5	< 1	26,5	347,5	81,75	28,4	4	34,6	1,4	49,3	9	36
5	"	2,5	3-4	5	1007	103	114	39	6,6	2,6	23	4,2	163
6	"	2,5	3-4	10	1183	65,7	78	34,2	13,1	4,5	58	10,5	361
7	"	2,5	3-4	10	1010	101,7	103	37,6	13,1	4,8	47	8,6	323
8	"	2,5	3-4	25	1100	98,5	108	32,4	32,6	10,6	98	17,8	577
9	"	2,5	8-9	26,5	1556	81,3	126	57	34,6	19,7	156,3	28,4	1621
10*	"	2,5	13-14	24,5	2263	70,3	159	59	31,8	18,8	118,2	21,5	1269
11	C	6	1,5	10	304	128	39	32	13,1	4,2	108	19,7	630
12	"	6	1,5	26,5	223,3	129,3	28,8	22,2	34,6	7,8	270,8	49,2	1094
13	"	6	3-4	26,5	460	90,5	41,7	31	34,6	10,7	256,6	46,7	1447
14	Fe	4	3-4	25	630	95,7	60,2	24,6	32,6	8	133	24,2	595
15	"	4	3-4	26,5	700	80,8	56,5	22,4	34,6	7,8	138,1	25,1	562
16	Acier	6	3-4	25	657	115,3	75,7	25,2	32,6	8,2	108	19,7	500
17	Cu	6	3-4	26,5	967	79,7	77	33,8	34,6	11,7	152	27,6	934
18*	"	6	9-10	24,5	1775	75,5	134	52,6	31,8	16,7	124,6	22,7	1192
19*	"	6	9	49	1700	108	183,8	35	63,6	22,2	120,8	22	769
20	Bronze	5	5	25	1016,7	86,7	88	27,8	32,6	9,1	103	18,8	528
21	Laiton	5	3-4	26,5	631,7	145,3	91,8	38,5	34,6	13,3	144,9	26,3	1015
22	Ni	3,5	3-4	25	833,3	88,3	73,6	30,6	32,6	10	136	24,7	770
23	Tu	gerbe de fils	4	25	660	102,3	67,5	29,2	32,6	9,5	141	25,6	748

Cette comparaison nous a permis de classer les corps utilisés comme électrodes par ordre de

- 1^o *rendement chimique* décroissant: laiton, cuivre, platine, charbon, nickel, tungstène, bronze, acier, fer;
- 2^o *rendement énergétique* décroissant: charbon, cuivre, laiton, tungstène, nickel, fer, acier, bronze, platine;
- 3^o *rendement chimique* \times *rendement énergétique* décroissant: charbon, laiton, cuivre, nickel, tungstène, platine, fer, bronze, acier.

Le graphique I montre l'influence de la nature des électrodes sur les rendements.

b) Essais avec le platine:

Voir essais N^o 4 à 10, tableau II et graphiques I, II, III.

Au cours de nos premières expériences, nous avons utilisé des électrodes de platine afin de simplifier le problème, le platine n'étant pas attaqué par l'hydrogène sulfuré dans les conditions ordinaires, les autres électrodes employées peuvent en effet, sous l'action de l'hydrogène sulfuré, donner lieu à la formation de sulfures susceptibles d'influencer catalytiquement la dissociation de l'hydrogène sulfuré, ce qui constitue une cause d'erreur que nous avons voulu éliminer pour nos premiers essais.

Les électrodes utilisées sont constituées par un fil de platine (2,5 mm. de diamètre et 50 mm. de longueur) embouti à l'une de ses extrémités dans une barre cylindrique de nickel (3,5 mm. de diamètre).

Sous l'action de l'arc, et dans nos conditions d'expérience, le platine ne fond pas et n'est apparemment pas attaqué par l'hydrogène sulfuré; cependant pour ces électrodes, la limite supérieure de l'intensité est de 110 milli-ampères; au-dessus de cette intensité de petites particules de la tête des électrodes se volatilisent; la limite inférieure de l'intensité est de ca. 65 milli-ampères (essai N^o 6), au-dessous de cette valeur, l'arc n'est plus stable.

Sur neuf corps étudiés, le platine s'est classé: 3^e par ordre de «R. Chim.» décroissant, 9^e par ordre de «R. En.» décroissant, 6^e par ordre de «R. Chim. \times R. En.» décroissant.

Le platine ayant fait l'objet de nombreuses expériences, nous mettrons en évidence plus spécialement avec ce corps l'influence des divers facteurs sur la dissociation de l'hydrogène sulfuré par l'arc électrique.

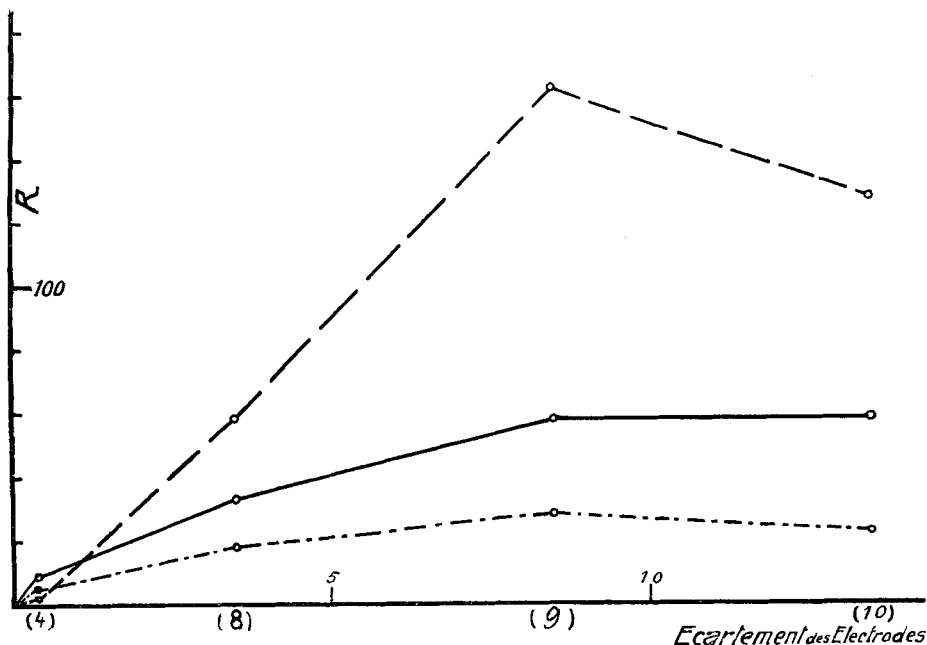
1. Influence de l'écartement des électrodes.

Si on augmente la longueur de l'arc de ca. 1 à 13,5 mm., par exemple, le débit étant de ca. 25 litres H₂S par heure (essais N^{os} 4, 8, 9, 10): le «R. Chim.» croît régulièrement de 4% à 59%; le «R. En.» croît régulièrement de 9% à 28,4%, puis décroît légèrement

à partir d'un écartement des électrodes de ca. 9—10 mm.; le produit «R. Chim. \times R. En.» passe de même par un maximum.

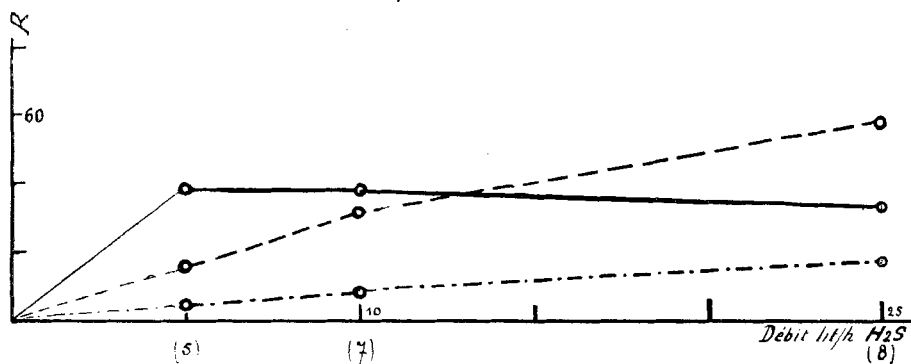
Remarques: Dans une étude plus poussée, l'écartement optimum des électrodes devrait être déterminé par exemple en fonction du débit et des dimensions de la chambre à réaction.

Si l'écartement des électrodes est trop faible (essai N^o 4), les rendements sont très mauvais parce que la plus grande partie du gaz qui s'écoule échappe à l'action de l'arc électrique.



Graphique II.
Influence de l'écartement des électrodes: Essais avec électrodes de platine.

2. Influence du débit.



Graphique III.
Influence du débit: Essais avec électrodes de platine.

Si on augmente le débit par exemple de 5 à 25 litres H_2S par heure (essais N^{os} 5, 7, 8), toutes choses égales d'ailleurs: le «R. Chim.» croît, puis décroît, après avoir passé par un optimum (environ 5 lit./h. pour le platine); le «R. En.» croît régulièrement jusqu'au delà de 25 lit./h.; le produit «R. Chim. \times R. En.» croît régulièrement jusqu'à un débit supérieur à 25 lit./h.

3. Influence de l'intensité du courant.

L'essai N^o 6 a été effectué avec l'intensité minima du courant, l'arc n'étant pas stable avec une intensité inférieure à ca. 65 milli-ampères.

Si on augmente l'intensité du courant par exemple de 65,7 à 103 m.-a., toutes choses égales d'ailleurs (essais N^{os} 6 et 7): le «R. Chim.» croît régulièrement; le «R. En.» décroît après avoir passé par un maximum; le produit «R. Chim. \times R. En.» de même croît, puis décroît.

c) Essais avec le charbon.

Voir essais N^{os} 11, 12 et 13, tableau II et graphique I.

Comme pour les essais avec courant alternatif à faible tension, les électrodes utilisées étaient constituées par des barres cylindriques en charbon de 6 mm. de diamètre.

Avec le charbon, l'arc est très stable et très facile à amorcer.

Sur neuf corps étudiés, le charbon s'est classé: 4^e par ordre de «R. Chim.» décroissant, 1^{er} par ordre de «R. En.» décroissant, 1^{er} par ordre de «R. Chim. \times R. En.» décroissant.

Malgré ces résultats, le charbon n'a pas été conservé pour les expériences ultérieures, vu notamment son attaque rapide, surtout en présence d'anhydride carbonique.

1) Influence de l'écartement des électrodes (voir essais N^{os} 12 et 13).

Si on augmente la longueur de l'arc par exemple de 1,5 à 3,5 mm. (essais N^{os} 12 et 13), toutes choses égales d'ailleurs: le «R. Chim.» croît; le «R. En.» décroît légèrement; le produit «R. Chim. \times R. En.» croît.

Remarque: Ces conclusions sont les mêmes que celles précédemment observées avec le platine; nous ferons cependant remarquer que la diminution du «R. En.» par augmentation de la longueur de l'arc commençait pour le platine à partir d'un écartement des électrodes de ca. 8,5 mm., tandis qu'avec le charbon cette diminution est déjà observée pour un écartement des électrodes de ca. 3,5 mm.; donc de ce point de vue le charbon est inférieur au platine.

2) Influence du débit (voir essais N^{os} 11 et 12).

Si on augmente le débit par exemple de 10 à 26,5 litres H_2S par heure (essais N^{os} 11 et 12): le «R. Chim.» décroît; le «R. En.» croît; le produit «R. Chim. \times R. En.» croît également.

Avec le charbon, l'influence du débit est la même qu'avec le platine.

3) *Influence de la nature du courant* (voir essais N^{os} 2, 3, 11 et 13).

Comparant les essais avec courant à haute tension (essais N^{os} 11 et 13, tableau II) à ceux avec courant à faible tension (essais N^{os} 2 et 3, tableau I), on constate que si on diminue la tension (par exemple de 304 à 60 volts), c'est-à-dire si on augmente l'intensité du courant (par exemple de 130 à 4500 m.-a.): le «R. Chim.» croît (par exemple de 32 % à 50 %); le «R. En.» décroît (par exemple de 20 % à 5 %); le produit «R. Chim. \times R. En.» décroît (par exemple de 630 à 240).

Ces faits confirment les conclusions qui se rapportent au platine (voir p. 923).

Nous avons déjà indiqué, à propos des essais avec courant alternatif de 250 volts, la supériorité du courant à haute tension sur le courant à faible tension.

d) Essais avec le fer.

Voir essais N^{os} 14 et 15, tableau II et graphique I.

Les électrodes de fer utilisées étaient constituées par des barres cylindriques de fer doux (4 mm. diamètre).

Avec le fer, nous avons observé d'une manière très nette le phénomène de redressement du courant: l'électrode qui est en communication avec la terre joue le rôle d'anode; elle subit en effet un bombardement cathodique de particules en fusion qui a pour conséquence d'échauffer fortement l'électrode et de la faire fondre; il se forme alors contre les parois de la chambre à réaction un dépôt noirâtre constitué par un mélange de soufre et de sulfure de fer que nous n'avons pas analysé. Ce dépôt noir également observé avec le nickel ne s'est pas produit lors de l'emploi d'électrodes de cuivre, donc le fer doux, à ce point de vue tout au moins, est défavorable.

D'autre part, si l'on opère avec de fortes intensités, le fer semble être réduit et non pas transformé en sulfure.

Sur neuf corps étudiés, le fer s'est classé: 9^e par ordre de «R. Chim.» décroissant, 6^e par ordre de «R. En.» décroissant, 7^e par ordre de «R. Chim. \times R. En.» décroissant; dès lors l'emploi de fer comme matériel d'électrode pour la dissociation thermique de l'hydrogène sulfuré est défavorable; nous n'avons donc pas pu retrouver l'action catalytique favorable du fer mentionnée dans la littérature.

La comparaison des essais N^{os} 14 et 15 au point de vue de l'influence de l'intensité du courant confirme les conclusions qui se dégagent des essais effectués avec des électrodes de platine (voir p. 923).

e) Essai avec l'acier.

Voir essai N° 16, tableau II et graphique I.

Electrodes: barres cylindriques d'acier fin (6 mm. diamètre).

Mêmes constatations et mêmes conclusions qu'avec le fer.

Sur neuf corps étudiés, l'acier s'est classé: 8^e par ordre de «R. Chim.» décroissant, 7^e par ordre de «R. En.» décroissant, 9^e par ordre de «R. Chim. × R. En.» décroissant.

Donc, comme le fer, l'acier n'est pas favorable à la dissociation de l'hydrogène sulfuré.

f) Essais avec le cuivre.

Voir essais N°s 17, 18, 19, tableau II, et graphique I.

Electrodes: barres cylindriques de cuivre (2,5, 4, 6 mm. diamètre).

Avec le cuivre, nous n'avons pas (ou presque pas) observé le phénomène de redressement du courant; d'autre part, il ne s'est pas formé de dépôt noir contre les parois de la chambre à réaction comme avec le fer et le nickel; aux cours des expériences, la tête des deux électrodes et plus spécialement de l'électrode mise à la terre s'est recouverte d'une boule cristalline et irisée, beaucoup moins fusible que la tête de l'électrode, et constituée probablement par un sulfure de cuivre cristallin bon conducteur de l'électricité.

Avec des barres de cuivre de 2,5 mm. de diamètre, la fusion des électrodes est assez rapide; avec des barres de cuivre de 4 mm. de diamètre, les électrodes ne fondent pas pour des intensités comprises entre 50 et 100 m.-a.; avec des barres de cuivre de 6 mm. de diamètre, les électrodes ne fondent pas pour les intensités réalisées dans nos essais et l'arc est encore stable avec un écartement des électrodes de 10 mm. et une intensité de 50 m.-a.; ces électrodes constituent dès lors un matériel favorable de beaucoup supérieur au fer et au nickel.

Sur neuf corps étudiés, le cuivre s'est classé: 2^e par ordre de «R. Chim.» décroissant, 2^e par ordre de «R. En.» décroissant, 3^e par ordre de «R. Chim. × R. En.» décroissant.

Le cuivre pourrait donc constituer un matériel favorable à la dissociation de l'hydrogène sulfuré.

1) *Influence de l'écartement des électrodes* (voir essais N°s 17 et 18).

Si on augmente la longueur de l'arc, par exemple de 3,5 à 9,5 mm. (essais N°s 17 et 18): le «R. Chim.» croît; le «R. En.» décroît légèrement; le produit «R. Chim. × R. En.» croît; ces faits confirment les conclusions du graphique II (essais avec le platine).

2) *Influence du débit* (voir essais N°s 18 et 19; comparer cette influence à celle observée avec des électrodes de platine: graphique III, p. 924).

Si avec le cuivre on augmente le débit, par exemple de ca. 25 à 50 litres H_2S par heure (essais N^{os} 18 et 19), toutes choses égales d'ailleurs: le «R. Chim.» décroît; le «R. En.» reste presque constant; le produit «R. Chim. \times R. En.» décroît; il y a donc un débit optimum qui, pour le cuivre, est ca. de 25 litres par heure; ce débit optimum serait à préciser.

Il n'y a donc pas avantage à opérer à un débit trop élevé à cause de la diminution progressive du «R. Chim.» en fonction d'un débit croissant, le «R. En.» se maintenant sensiblement le même.

g) Essai avec le bronze.

Voir essai N^o 20, tableau II et graphique I.

Electrodes: barres cylindriques de bronze de 5 mm. de diamètre.

Avec le bronze, l'arc s'amorce plus facilement qu'avec le laiton; les électrodes ne fondent pas ou très peu et la tête des électrodes se recouvre de sulfure.

Sur neuf corps étudiés, le bronze s'est classé: 7^e par ordre de «R. Chim.» décroissant, 8^e par ordre de «R. En.» décroissant, 8^e par ordre de «R. Chim. \times R. En.» décroissant; donc le bronze est tout à fait défavorable.

h) Essai avec le laiton.

Voir essai N^o 21, tableau II et graphique I.

Electrodes: barres cylindriques de laiton de 5 mm. de diamètre.

A cause de la présence de zinc, il faut avec le laiton de fortes intensités pour amorcer et stabiliser l'arc, mais d'autre part le laiton ne rougit ni ne fond, du moins pour les intensités réalisées au cours de nos essais.

Sur neuf corps étudiés, le laiton s'est classé: 1^{er} par ordre de «R. Chim.» décroissant, 3^e par ordre de «R. En.» décroissant, 2^e par ordre de «R. Chim. \times R. En.» décroissant.

Nous concluons que le laiton constitue un matériel favorable qui se rapproche naturellement du cuivre.

i) Essai avec le nickel.

Voir essai N^o 22, tableau II et graphique I.

Electrodes: barres cylindriques de maillechort de 3,5 mm. de diamètre.

Ces électrodes sont fortement attaquées par l'hydrogène sulfuré avec formation de sulfure de nickel qui fond et produit ainsi un dépôt noirâtre (soufre + sulfure de nickel) contre les parois de la chambre à réaction. Ce fait exclut l'emploi du nickel comme matériel d'électrodes pour la dissociation de l'hydrogène sulfuré.

Sur neuf corps étudiés, le nickel s'est classé: 5^e par ordre de «R. Chim.» décroissant, 5^e par ordre de «R. En.» décroissant, 4^e par ordre de «R. Chim. \times R. En.» décroissant.

Le nickel est donc défavorable.

j) *Essai avec le tungstène.*

Voir essai N^o 23, tableau II et graphique I.

Electrodes constituées par l'association en un faisceau de plusieurs fils minces de tungstène, le faisceau étant embouti à l'une de ses extrémités dans une barre cylindrique de nickel (3,5 mm. de diamètre).

Avec le tungstène, l'arc est très stable, très chaud et très lumineux et nous avons observé la formation d'un peu de sulfure de tungstène.

Sur neuf corps étudiés, le tungstène s'est classé: 6^e par ordre de «R. Chim.» décroissant, 4^e par ordre de «R. En.» décroissant, 5^e par ordre de «R. Chim. \times R. En.» décroissant.

Remarques: Une étude plus approfondie et qui tiendrait compte des résultats déjà obtenus, permettrait de préciser au point de vue chimique et énergétique les conditions optima (nature des électrodes, écartement des électrodes, débit, etc.) de la dissociation thermique de l'hydrogène sulfuré par l'arc électrique; il faudrait en outre étudier l'influence de la forme et des dimensions de la chambre à réaction sur cette dissociation.

D'autre part, du point de vue technique la dissociation de l'hydrogène sulfuré pur par l'arc électrique n'est pas à envisager; en effet, on ne peut pas espérer trouver pour cette réaction des conditions telles qu'elles permettent à la fois une utilisation rationnelle et rentable de l'énergie et une décomposition presque complète de l'hydrogène sulfuré mis en jeu.

Le problème de la récupération du soufre et éventuellement de l'hydrogène n'a donc pas été considéré au cours de cette étude.

B. — CAS DE L'ANHYDRIDE CARBONIQUE.

Voir essai N^o 24, tableau III, p. 931.

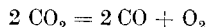
Avant d'étudier l'action de l'arc électrique sur le système $H_2S + CO_2$ à ca. 25% H_2S , nous avons tenu à faire un essai (N^o 24) dans les mêmes conditions avec de l'anhydride carbonique seul.

Avec de l'anhydride carbonique pur, l'arc qui s'amorce très facilement est très stable; pour un débit de ca. 25 litres CO_2 par heure, l'arc est encore stable avec une intensité de courant de 20 à 25 m.-a.

Les conditions expérimentales de l'essai N^o 24 sont les suivantes: électrodes de platine de 2,5 mm. de diamètre, écartées de 3 à 4 mm., débit de ca. 25 litres CO_2 par heure, tension de 880 volts et intensité de 108 m.-a.; dans ces conditions et le gaz originel titrant ca.

100 % CO_2 , le gaz recueilli contient 97,5 % CO_2 , 1 % O_2 et 1,5 % CO , et d'autre part il ne se forme pas de dépôt de charbon appréciable.

Donc, dans nos conditions d'expérience, l'anhydride carbonique pur est décomposé mais faiblement (2 à 4 %) par l'arc électrique¹⁾ suivant la réaction



C. — CAS DU SYSTÈME HYDROGÈNE SULFURÉ-AZOTE à ca. 25 % H_2S .

Voir essais N^{os} 25 et 26, tableau III, p. 931.

L'azote étant un gaz inerte, nous avons voulu tout d'abord diluer l'hydrogène sulfuré avec ce gaz avant d'opérer la dissociation de l'hydrogène sulfuré par l'arc électrique sur le système $\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$, l'anhydride carbonique étant, comme nous l'avons vu, légèrement attaqué par passage dans l'arc.

Avec l'hydrogène sulfuré dilué par de l'azote, l'arc qui s'amorce facilement est stable.

Ces essais ont été effectués sur des systèmes $\text{H}_2\text{S} + \text{N}_2$ à ca. 25 % H_2S avec des électrodes de platine de 2,5 mm. de diamètre et un écartement des électrodes de 3 à 4 mm.

1. Influence de la dilution.

Si, au lieu d'opérer la dissociation de l'hydrogène sulfuré avec un gaz à 98 % H_2S (essai N^o 8), on effectue cette réaction avec un système titrant ca. 25 % H_2S et 74 % N_2 (essai N^o 25), toutes choses égales d'ailleurs: le «R. Chim.» croît de 32 à 70 %; le «R. En.» décroît légèrement de 18 à 13 %; le produit «R. Chim. \times R. En.» croît de 580 à ca. 900, l'accroissement du «R. Chim.» compensant de beaucoup la faible diminution du «R. En.».

Nous comparerons plus loin l'influence de la dilution de l'hydrogène sulfuré par l'azote avec celle observée lors de la dilution de l'hydrogène sulfuré par l'anhydride carbonique.

2. Influence du débit (voir essais N^{os} 25 et 26, tableau III).

Si on augmente le débit, par exemple de 25 à 50 litres par heure (essais N^{os} 25 et 26): le «R. Chim.» décroît de 70 % à 56 %, le «R. En.» croît de 13 % à 19 %, le produit «R. Chim. \times R. En.» croît de 895 à 1085.

Cette influence du débit dans le cas des mélanges $\text{H}_2\text{S} + \text{N}_2$ à ca. 25 % H_2S est la même que celle observée avec des systèmes $\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$ à ca. 25 % H_2S .

Il y a donc avantage du point de vue énergétique surtout, à opérer la dissociation des systèmes à ca. 25 % H_2S , le reste étant de l'azote ou de l'anhydride carbonique, à des débits élevés, en tout cas supérieurs à 25 litres par heure, l'augmentation du «R. En.» réalisée compensant de beaucoup la diminution du «R. Chim.».

¹⁾ En ce qui concerne la dissociation thermique de l'anhydride carbonique au moyen de l'étincelle électrique, voir notamment les travaux de P. Jolibois, H. Lefebvre et P. Montagne, C. r. **183**, 784 (1926) et **187**, 1145 (1928).

Tableau III.

Nos. 24 à 32: essais avec électrodes de platine (2,5 mm. diamètre) et écartement des électrodes de 3—4 mm.

No. 24: essai avec CO_2 .

Nos. 25 et 26: essais avec $\text{H}_2\text{S} + \text{N}_2$.

Nos. 27 à 32: essais avec $\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$.

No. 27: dosage de ($\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$).

No. 27: mesure de contraction.

No. 28: dosage de SO_2 .

No.	Gaz originel %			Débit lit./h.	Ten- sion volts	Inten- sité m.-a.	Puis- sance watts	R. Chim. %	S em- ployé gr./h.	S formé gr./h.	S au kwh gr.	R. En. %	R. Chim. × R. En.	Gaz recueilli %						
	H ₂ S	CO ₂	N ₂											H ₂ S	SO ₂	CO ₂	O ₂	CO	CH ₄	H ₂
24	—	100	—	25	880	108	95									97,5	1	1,5		
25	25,8	—	74	25	760	111,3	84,6	70,6	8,4	5,9	69,7	12,7	895			7,6				
26	25,8	—	74	50	797	112,3	89,5	56,2	16,8	9,5	106,1	19,3	1085			11,3				
27	28	70	—	25	803,3	106	85	<97,2	9,1	<8,8	<103,5	<18,8	<1830			>0,8	8	—	—	
28	29,7	69	—	25	837	110	92,1	—	—	—	—	—	—			—	8	—	—	
29	28	70	—	25	830	101	83,8	ca.87,5	9,1	8	95,5	17,4	1520	ca.3,5		60	2	14	3,5	10
30	28	70	—	25	803,3	106	85,2	94,7	9,1	8,6	101	18,3	1740	1,5		66	1	11	—	9
31	24	74	—	50	873	106,3	93	79,2	15,6	12,4	134	24,4	1935	5		<8	66	1	13,2	1
32	29,7	69	—	50	867	110,8	96	78,2	19,4	15,1	157	28	2180	6,5		<8	68,2	<1	12,5	1

D. — CAS DU SYSTÈME HYDROGÈNE SULFURÉ-ANHYDRIDE CARBONIQUE
à ca. 25% H_2S .

Voir essais N^{os} 27 à 32, tableau III.

Dans cette dernière série d'essais, nous avons étudié le système gazeux hydrogène sulfuré + anhydride carbonique qui nous intéressait plus spécialement, système à ca. 25% H_2S .

Remarques et conclusions sur les essais N^{os} 27 à 32:

a) Tous ces essais ont été faits avec des électrodes de platine de 2,5 mm. de diamètre et avec un écartement des électrodes de 3—4 mm.

b) Le «R. Chim.» a été calculé sur le % H_2S restant dans le gaz recueilli et non pas sur la somme (% H_2S + % SO_2), en effet l'anhydride sulfureux peut être formé à partir du soufre produit par la dissociation préalable de l'hydrogène sulfuré, voir les équations sous h).

c) L'analyse du gaz recueilli nous a donné au cours de nombreux essais avec le système $\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$ des résultats parfois discordants quant à la teneur du gaz en méthane et éventuellement en hydrogène, aussi n'avons-nous attribué à ces chiffres qu'une valeur relative.

Dans le gaz recueilli de certains essais, nous n'avons pas pu déceler la présence de méthane par explosion, d'autres gaz recueillis titrant de 1 à 3,5% CH_4 ; nous admettons donc qu'il se forme du méthane au cours de l'opération.

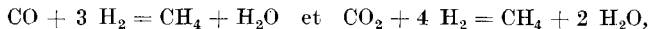
Il en est de même quant à la teneur du gaz en hydrogène, teneur que nous avons pu préciser dans plusieurs expériences.

Dans les essais N^{os} 29 à 32, les chiffres indiqués pour l'analyse du gaz recueilli sont donc la moyenne de ceux obtenus dans de nombreuses expériences.

d) Au cours de l'essai N^o 27, nous avons déterminé par absorption au moyen de la solution titrée d'iode la teneur du gaz recueilli en ($\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$); le chiffre trouvé de 8,8% pour ($\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$) est certainement trop faible par le fait qu'une partie de l'anhydride sulfureux a été absorbé par la saumure lors de la prise du gaz recueilli dans la burette de *Bunte*, c'est pourquoi les résultats de cet essai dépendant de la teneur du gaz en hydrogène sulfuré sont des chiffres minima, nous avons en effet admis pour tous ces essais que le gaz recueilli contenait 8% SO_2 (voir f)).

e) Pendant l'essai N^o 27, nous avons mesuré la contraction, c'est-à-dire la diminution de volume due aux réactions produites lors du passage du système $\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$ à travers l'arc électrique:

1 litre de gaz originel a donné 0,7—0,75 litre de gaz recueilli, soit une contraction de 25 à 30%; une faible partie de cette contraction peut être attribuée à l'absorption de l'anhydride sulfureux par la saumure, le reste de la contraction résultant de réactions chimiques et plus spécialement de la formation d'eau à partir d'hydrogène et d'anhydride carbonique ou d'oxyde de carbone d'après les équations



ce qui confirmerait la présence de méthane dans le gaz recueilli.

f) Dans le gaz recueilli de l'essai N^o 28, nous avons dosé l'anhydride sulfureux; pour éviter les causes d'erreur dues à l'absorption de l'anhydride sulfureux dans la saumure, nous avons fait la prise de gaz directement dans la burette de *Bunte* vide de saumure par l'intermédiaire de la canalisation située entre les deux *Cottrel*; le dosage a été opéré en oxydant l'anhydride sulfureux par l'iode et en dosant gravimétriquement l'acide sulfurique formé comme sulfate de baryum.

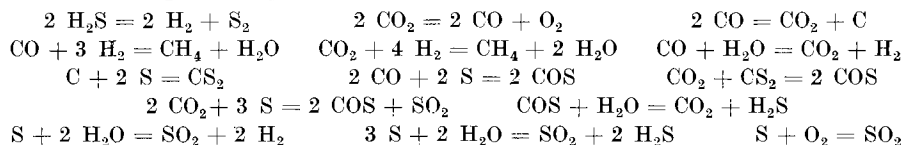
Nous avons admis que le gaz recueilli des autres essais contenait la même proportion d'anhydride sulfureux et ceci même pour les essais effectués à un débit de 50 litres par heure (essais N^{os} 31 et 32).

g) Nous avons vérifié l'absence de l'oxysulfure et du sulfure de carbone (réactif = triéthyl-phosphine) dans les gaz recueillis et l'absence de charbon déposé dans la chambre à réaction.

h) A partir du système gazeux $\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$ porté électriquement ou non à haute température, il pourrait se former tout au moins théoriquement



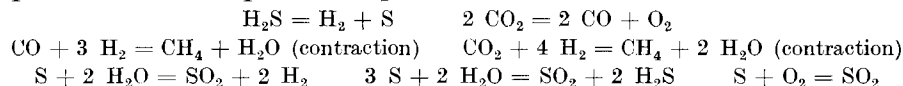
notamment d'après les équations réversibles suivantes:



Des résultats obtenus expérimentalement, nous concluons que, par passage du système $\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$ à travers l'arc électrique, il se forme



probablement d'après les équations suivantes:



Influence de la dilution.

Si, au lieu d'opérer la dissociation de l'hydrogène sulfuré avec un gaz à 98 % H_2S (essai N° 8), on effectue cette réaction avec un système titrant 28 % H_2S et 70 % CO_2 (essais N°s 29 et 30), toutes choses égales d'ailleurs: le «R. Chim.» croît de 32,5 à 91 %; le «R. En.» reste constant (17,8 %); le produit «R. Chim. \times R. En.» croît de 575 à 1630.

Comparant l'influence de la dilution de l'hydrogène sulfuré par l'anhydride carbonique avec celle observée lors de la dilution de l'hydrogène sulfuré par l'azote, voici ce que l'on constate:

1° Tandis que par dilution avec l'azote on observe une faible diminution du «R. En.», le «R. En.» reste constant si on dilue l'hydrogène sulfuré avec de l'anhydride carbonique;

2° l'augmentation du «R. Chim.» et surtout du produit «R. Chim. \times R. En.» par dilution de l'hydrogène sulfuré est plus considérable avec l'anhydride carbonique qu'avec l'azote;

donc l'anhydride carbonique est plus favorable comme diluant de l'hydrogène sulfuré que l'azote. Nous ferons cependant remarquer qu'avec l'anhydride carbonique il se produit des réactions secondaires donnant lieu à la formation d'anhydride sulfureux, d'oxyde de carbone, de méthane, etc.

Influence du débit.

Si on augmente le débit par exemple de 25 à 50 litres par heure (essais N°s 29—30 et 31—32), toutes choses égales d'ailleurs: le

¹⁾ Corps existant dans le gaz originel.

«R. Chim.» décroît faiblement; le «R. En.» croît régulièrement; le produit «R. Chim. \times R. En.» croît; dès lors l'allure du phénomène est la même que celle observée d'une part avec le système $\text{H}_2\text{S} + \text{N}_2$ pour les mêmes débits et d'autre part avec l'hydrogène sulfuré pur pour des débits de 5 à 25 litres par heure (voir graphique III).

A titre de comparaison, nous ferons remarquer que lors de nos essais avec l'hydrogène sulfuré pur et pour des débits de ca. 25 à ca. 50 litres par heure, nous avons observé un «R. En.» sensiblement constant, ce fait ayant pour conséquence de produire par l'augmentation du débit une notable diminution du produit «R. Chim. \times R. En.»; nous ajouterons cependant que cette influence défavorable de l'accroissement du débit se rapporte à des essais effectués avec des électrodes de cuivre; dès lors les conditions n'étant pas identiques, les résultats ne sont pas rigoureusement comparables.

Comme nous l'avons déjà dit, il y a donc avantage, surtout au point de vue énergétique, à effectuer la dissociation des systèmes $\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$ à des débits élevés supérieurs à 25 litres par heure, l'augmentation du «R. En.» réalisée compensant de beaucoup la faible diminution du «R. Chim.».

Du point de vue technique, la désulfuration d'un système $\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$, riche en hydrogène sulfuré (25%), n'est pas à envisager au moyen de l'arc électrique, vu notamment le rendement énergétique trop faible de l'opération.

CONCLUSIONS.

Du point de vue théorique, il était intéressant de reprendre l'étude de la dissociation thermique par l'arc électrique de l'hydrogène sulfuré pur ou dilué par d'autres gaz. Nos expériences à ce sujet nous ont permis de nous rendre compte de l'allure générale et de la complexité de ce phénomène. Ce travail ne prétend pas épuiser le sujet, seuls les facteurs principaux ont été mis en évidence.

Une étude plus approfondie de cette décomposition permettrait de coordonner l'influence des divers facteurs étudiés et de fixer les conditions optima de la dissociation par exemple en fonction de la forme et des dimensions de la chambre à réaction, l'action de la forme et des dimensions de la chambre laboratoire n'ayant pas été traitée au cours de nos essais.

Il serait également intéressant d'effectuer la dissociation de l'hydrogène sulfuré en employant des électrodes refroidies par circulation d'eau ou encore au moyen de deux arcs électriques en série ou en parallèle, arcs qui sont difficiles à réaliser au laboratoire sans avoir recours à deux circuits différents; le deuxième arc permettrait ainsi de décomposer presque entièrement l'hydrogène sulfuré non dissocié restant après passage à travers le premier arc, mais quel serait alors le rendement énergétique?

Il faudrait en outre comparer les résultats obtenus en effectuant la dissociation de l'hydrogène sulfuré par voie électrothermique (arc électrique) à ceux obtenus en opérant cette réaction par simple voie thermique (passage de l'hydrogène sulfuré dans un tube chauffé).

Du point de vue technique et tenant compte des résultats obtenus, nous ne pensons pas que la désulfuration d'un gaz riche en hydrogène sulfuré soit à envisager au moyen de l'arc électrique, les données thermochimiques sur la réaction pouvaient du reste le laisser supposer. Sans tenir compte des appareils et de la récupération du soufre, problèmes que nous n'avons pas étudiés, il faudrait pour cette opération trouver des conditions telles que d'une part le rendement chimique soit très élevé afin que l'hydrogène sulfuré mis en jeu soit presque quantitativement décomposé et que d'autre part le rendement énergétique corresponde à une utilisation rationnelle et rentable de l'énergie mise en jeu. Les résultats de notre étude nous ont montré que pratiquement ces conditions étaient irréalisables, vu la quantité considérable d'énergie (50 Cal.) nécessaire théoriquement pour la décomposition thermique de l'hydrogène sulfuré et le faible rendement énergétique obtenu par l'emploi de l'arc comme moyen de chauffage.

L'arc en effet réalise une mauvaise utilisation de l'énergie, à cause d'une part des températures trop élevées produites localement et d'autre part à cause de phénomènes secondaires électroniques qui consomment une certaine quantité d'énergie, ce dernier point serait à vérifier quant à la dissociation de l'hydrogène sulfuré.

Dans le cas de l'hydrogène sulfuré pur, avec des électrodes de platine et de cuivre — les seules utilisables — les rendements chimiques ne sont que de 59 et 53 % au maximum, les rendements énergétiques de 29—28 %.

Dans le cas de l'hydrogène sulfuré dilué dans 75 % d'anhydride carbonique, avec des électrodes de platine, le rendement chimique peut atteindre 98 % pour un débit de 25 lit./h. et 78 % pour un débit de 50 lit./h., alors que les rendements énergétiques ne sont respectivement que de 19 et 28 %; notons en outre qu'il se forme par des réactions secondaires de l'anhydride sulfureux (8 %), de l'oxyde de carbone (13 %) et un peu d'oxygène et de méthane qui viennent souiller l'hydrogène résiduel.

Nous tenons à exprimer à M. le Professeur *Briner* notre vive gratitude pour l'amabilité avec laquelle il s'est mis à notre disposition et pour les précieux conseils qu'il a bien voulu nous donner.

Qu'il nous soit permis en terminant cet exposé de remercier la *Société Carbochimique* à Bruxelles pour l'intérêt qu'elle a bien voulu porter à ce travail.

Genève, juillet 1930.

Laboratoires de Chimie technique et théorique de l'Université.

Désensibilisation de la photolyse du formiate d'uranyle

par Cyrias Ouellet.

(13. VII. 31.)

INTRODUCTION.

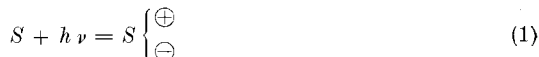
Ces recherches sur la désensibilisation photochimique ont eu pour but principal de trouver une relation entre la grandeur de l'effet observé et la concentration du désensibiliseur. Quelques questions connexes ont été étudiées en même temps. Les résultats obtenus suggèrent quelques réflexions sur le mécanisme de ce phénomène et celui de l'inhibition en général.

Rappelons brièvement les définitions fondamentales et l'état actuel de la question.

On donne le nom de *sensibilisation photochimique* à cette forme particulière de catalyse dans laquelle une substance A , insensible à une radiation donnée, y est rendue sensible par la seule présence d'une substance S qui se retrouve inaltérée à la fin de la réaction. S s'appelle le *sensibilisateur* et A , l'*accepteur*. Le rôle de S est donc simplement de capter l'énergie lumineuse et de la transmettre à A . Il arrive que la présence d'une troisième substance D entrave l'action de S ; on dit alors qu'il y a *désensibilisation* et D prend le nom de *désensibilisateur*.

Plusieurs théories ont été proposées pour rendre compte de ces phénomènes; mais la plupart ne s'appliquent qu'à des classes particulières de réactions.

$E. Baur^1$) assimile une photolyse sensibilisée à une électrolyse. On constate, en effet, que dans ces réactions il y a apparition simultanée d'un produit d'oxydation et d'un produit de réduction; c'est-à-dire que le sensibilisateur agit comme oxydo-réducteur. L'absorption d'un quantum par l'atome (ou le complexe) sensibilisateur y déplacerait un électron et en ferait une particule chargée positivement en un endroit, négativement en un autre. Cette sorte de polarisation s'écrit, d'après *Baur*:

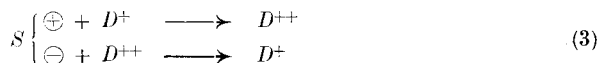


Normalement, l'électron reviendra à sa place par voie intra-atomique avec émission de fluorescence; mais, en présence d'un électrolyte ($A^- C^+$), on pourra avoir un retour par voie extra-atomique, suivant le schéma:



ce qui est une véritable électrolyse se produisant à l'échelle moléculaire. La photolyse proprement dite (2) n'est donc qu'une réaction secondaire, la réaction photochimique primaire étant la polarisation du sensibilisateur suivant (1).

Considérons maintenant le cas de la désensibilisation. Si l'on ajoute un oxydo-réducteur capable de revêtir, par exemple, les formes D^+ et D^{++} , celui-ci agira comme dépolarisant et l'on aura:



C'est un cercle dans lequel se dissipe en pure perte une partie de l'énergie absorbée par S . Il arrive souvent que l'un des produits de la photolyse agit ainsi comme dépolarisant; la réaction se ralentit alors spontanément et on dit qu'il y a *auto-désensibilisation*.

¹⁾ *E. Baur*, *Helv. 1*, 186 (1918); *Z. El. Ch.*, **34**, 595 (1928).

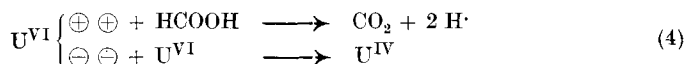
La théorie ci-dessus a reçu déjà de nombreuses confirmations expérimentales. Les travaux faits par *Baur* et ses collaborateurs¹⁾ *Perret*, *Burgherr*, *Rebman*, *Sihvonen*, *Büchi*, *Böhi*, *Neuweiler* et *Allisson* sur un grand nombre de réactions photochimiques sensibilisées, ont montré que, dans tous les cas étudiés, l'action du sensibilisateur se ramène à une électrolyse. En plus de ces preuves d'ordre surtout qualitatif, *E. Baur*²⁾ a réussi, en se basant sur le mécanisme indiqué plus haut, à représenter par des équations la marche, restée jusque là énigmatique, des photolyses sensibilisées. Seule l'équation proposée pour le cas de la désensibilisation manquait encore de base expérimentale. C'est pour compléter l'étude de la cinétique de ces photolyses sensibilisées que le présent travail a été entrepris.

a) Cas général.

La photolyse de l'acide formique sensibilisée par l'ion *uranyle*, en l'absence d'oxygène, a été choisie pour servir de base aux expériences, parce que simple et déjà bien connue. Elle est représentée par l'équation:

$$\text{UO}_2\text{SO}_4 + \text{HCOOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 + h\nu \longrightarrow \text{U}(\text{SO}_4)_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$$

ou mieux:

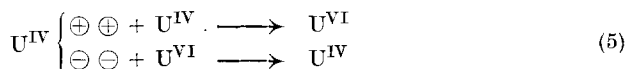


notation qui fait mieux ressortir le caractère de réaction secondaire et d'oxydo-réduction de cette réaction. *E. C. Hatt*³⁾ a étudié cette photolyse et est parvenu aux conclusions suivantes:

1. La vitesse initiale est proportionnelle à l'intensité lumineuse dans un intervalle de 200 à 500000 lux.
2. Le rendement quantique calculé à partir de cette vitesse est égal à 0,4.
3. Si l'on porte en abscisses les durées d'éclairement et en ordonnées les quantités de HCOOH oxydé, on obtient une courbe presque linéaire au début, qui s'infléchit bientôt en forme de parabole, pour redevenir plus loin linéaire, mais avec une pente inférieure à la pente initiale.

Des traces de KCl , NaI , FeCl_2 , VOSO_4 et V_2O_5 exercent une action désensibilisatrice, tandis que Na_2SO_3 est sans effet.

L'allure de la courbe conduit à la conclusion que la photolyse, apparemment d'ordre nul par rapport à l'acide formique, est retardée par l'ion U^{IV} qu'elle engendre, auto-désensibilisation qui se ferait d'après le mécanisme suivant:



¹⁾ *E. Baur*, loc. cit. et *Z. physikal. Ch.* **131**, 143 (1927); *E. Baur* und *A. Rebmann*, *Helv.* **5**, 221 (1922); *A. Perret*, *J. chim. phys.* **23**, 97 (1926); *K. Burgherr*, *Z. wiss. Phot.* **24**, 393 (1927); *V. Sihvonen*, *Z. wiss. Phot.* **25**, 1 (1927); *P. Büchi*, *Z. physikal. Ch.* **111**, 269 (1924); *C. Neuweiler*, *Z. wiss. Phot.* **25**, 187 (1928); *J. Böhi*, *Helv.* **12**, 5 (1929); *F. Allisson*, *Helv.* **13**, 788 (1930).

²⁾ *E. Baur*, Formeln für die sensibilisierte Photolyse, *Helv.* **12**, 793 (1929).

³⁾ *E. C. Hatt*, *Z. physikal. Ch.* **92**, 513 (1918).

L'influence relative de U^{IV} diminue à mesure qu'augmente la concentration de cet ion et tend vers une limite à partir de laquelle la vitesse de la photolyse redevient constante. *E. Baur*¹⁾ a proposé la formule empirique suivante:

$$-\frac{d(\text{HCOOH})}{dt} = \frac{d(U^{IV})}{dt} = \lambda L - \frac{a(U^{IV})}{1 + b(U^{IV})} \quad (6)$$

qui s'adapte bien aux résultats expérimentaux. L est l'intensité de l'éclairement, λ un coefficient déterminé par la vitesse initiale de la photolyse non désensibilisée et correspondant au rendement quantique, t la durée de l'éclairement, a et b deux coefficients empiriques. Lorsque (U^{IV}) augmente, la valeur du terme de droite tend vers a/b . La formule proposée pour le cas où l'on ajoute un désensibilisateur D était:

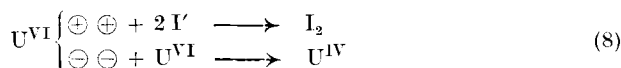
$$d \frac{(U^{IV})}{dt} + k(U^{IV}) = \lambda \left(1 - \frac{(D)}{(D_{\max})} \right) L \quad (7)$$

où (D_{\max}) est une concentration de D pour laquelle la photolyse est complètement arrêtée. k est une constante empirique et les autres lettres ont la même signification que dans (6).

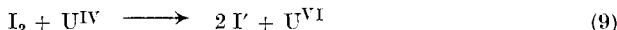
b) *Cas où il y a état stationnaire.*

Un cas particulier intéressant est celui de la désensibilisation d'une photolyse réversible.

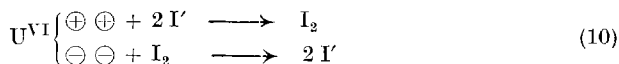
Considérons le système: $\text{UO}_2\text{SO}_4 + \text{KI}$. Nous avons, d'une part, la réaction photochimique:



et, d'autre part, la réaction thermique inverse:



Quand les vitesses des deux réactions inverses s'égalent, on a un état stationnaire. Il faut encore tenir compte de ce que le processus (8) est ralenti par l'iodure de potassium agissant comme désensibilisateur suivant le schéma:



En se servant de la formule (7), *Baur* a montré que la concentration (I_2) de l'iode à l'état stationnaire doit être donnée par une relation de la forme:

$$(\text{I}_2) = \frac{L}{a + bL} \quad (11)$$

où L est l'intensité de l'éclairement, a et b étant deux constantes.

¹⁾ *E. Baur*, loc. cit.

I. Partie expérimentale.

A. MÉTHODE.

La réaction a été reproduite, autant que possible, dans des conditions semblables à celles dans lesquelles elle a été étudiée par *Hatt*. Elle a été faite en lumière totale et suivie par le dosage de U^{IV} .

a) *Eclairage*.

Il a été opéré en lumière blanche débarrassée des parties infra-rouge et ultra-violettes par passage à travers une paroi de verre et plusieurs centimètres d'eau. Cette lumière provenait, dans la plupart des cas, d'une lampe à incandescence Osram, alimentée par un courant alternatif de 6,5 ampères sous 220 volts. Pour chaque distance choisie, l'intensité de l'éclairement a été mesurée directement au moyen d'une pile thermo-électrique, en prenant pour terme de comparaison une lampe étalon *Hefner* placée à un mètre de distance. Ordinairement, la lampe était placée à 75 cm de la solution irradiée et l'éclairement était alors de 7500 lux.

Dans quelques cas nécessitant de très grandes intensités, j'ai eu recours à la lumière solaire. Par un jour d'été où le ciel est bien clair, l'intensité de la lumière solaire peut être considérée comme constante de 11 à 14 heures¹⁾. Pour obtenir plusieurs intensités, il a été fait usage d'écrans en papier transparent construits en forme de manchons dans lesquels les flacons se trouvaient complètement renfermés. Pour chaque essai, l'intensité était mesurée par actinométrie, en utilisant précisément la photolyse du formiate d'uranyle, dont la vitesse initiale est proportionnelle à l'éclairement²⁾. En opérant ainsi par actinométrie avec la même substance absorbante, on se met à l'abri de toute erreur autrement possible. Cette méthode a été utilisée pour l'étude de l'état stationnaire.

Les solutions à irradier étaient contenues dans des flacons en verre blanc, à faces planes parallèles, mesurant $3 \times 5 \times 8,8$ cm. Dans ces conditions, l'absorption est pratiquement complète. Les flacons étaient placés dans un baquet en verre à faces planes parallèles mesurant $30 \times 40 \times 55$ cm, et rempli d'eau en circulation, constante. Les variations de la température étaient ainsi maintenues inférieures à un degré, ce qui suffit vu le faible coefficient thermique des réactions photochimiques.

b) *Préparation des solutions*.

Deux solutions, l'une d'*acide formique* et l'autre de *sulfate d'uranyle*, étaient préparées séparément en quantités de deux litres chacune et mélangées seulement au moment d'être employées.

¹⁾ C. Dorno, Studie über Licht und Luft des Hochgebirges, Braunschweig (1911).

²⁾ Voir E. C. Hatt, loc. cit.

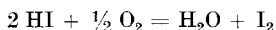
La solution de HCOOH était normale.

La solution de UO_2SO_4 était de concentration dixième moléculaire et préparée en dissolvant dans H_2SO_4 2-n. la quantité voulue de sulfate d'uranyle C. P. cristallisé (Kahlbaum). Elle était conservée à l'abri de la lumière dans un flacon en verre brun. Il faut vérifier soigneusement la pureté du sel d'uranyle et de l'acide sulfurique; les moindres traces d'impuretés, en particulier de sels de fer, suffisent à troubler la réaction. Cette solution se titre par le permanganate après réduction complète de l'ion uranyle en ion uraneux¹⁾. Dans la plupart des cas, il n'est d'ailleurs pas nécessaire d'en connaître le titre exact, pourvu qu'on le sache constant durant toute une série d'expériences.

Pour la photolyse de l'acide formique, deux volumes égaux (généralement 25 cm³) des solutions de sulfate d'uranyle et d'acide formique étaient introduits dans le flacon à réaction. Au moyen d'une pipette graduée en dixième de cm³, on ajoutait alors un volume mesuré, inférieur à 2 cm³, de la solution du désensibilisateur, c'est-à-dire au maximum 4% du volume total. Cette addition avait pour effet de diminuer légèrement la concentration de sulfate d'uranyle et d'acide formique; mais elle augmentait dans le même rapport la surface éclairée, de sorte qu'il n'est pas nécessaire de faire de correction.

La photolyse doit se faire à l'abri de l'oxygène, qui réoxyderait U^{IV} . Comme il a été constaté que l'oxygène dissous dans le liquide ne nuit pas de façon appréciable, il suffit d'opérer sous un gaz inerte. Dans le flacon à-demi bouché, on fait arriver un rapide courant d'anhydride carbonique par un tube qui traverse le bouchon, jusqu'à ce que tout l'air soit chassé, puis on enfonce le bouchon et l'on ferme le robinet que porte le tube. Le flacon est alors exposé immédiatement à la lumière.

Dans le cas de la photolyse de l'iodure de potassium, des essais préliminaires ont montré que l'oxygène dissous joue un rôle néfaste en provoquant la réaction:



autocatalysée par l'iode qu'elle produit, et accélérée par l'anhydride carbonique²⁾. Il était alors nécessaire de chasser l'oxygène par ébullition sous pression réduite et de combler la dépression avec de l'anhydride carbonique³⁾.

c) Analyse.

1. Détermination de la quantité d'acide formique oxydée.

La photolyse produit, en même temps que de l'anhydride carbonique, une quantité équivalente⁴⁾ de U^{IV} , de sorte qu'on peut écrire:

¹⁾ N. Tillestad, Z. physikal. Ch. **72**, 259 (1910).

²⁾ Berthoud et Nicolet, Helv. **10**, 475 (1927); Stobbe und Steinberger, Z. anorg. Ch. **161**, 21 (1927).

³⁾ Au lieu de l'excès de pression que l'on s'attendrait à trouver en ouvrant un flacon après plusieurs heures d'irradiation, à cause du CO_2 dégagé, on constate toujours une forte dépression. Cet effet est dû simplement à la grande solubilité de l'atmosphère de CO_2 dont on a rempli le flacon, car il se produit aussi avec de l'eau acidulée laissée à l'obscurité.

⁴⁾ Voir Hatt, loc. cit.

$$-\frac{d(\text{HCOOH})}{dt} = \frac{d(\text{CO}_2)}{dt} = \frac{d(\text{U}^{\text{IV}})}{dt} \quad (12)$$

On peut donc suivre la marche de la réaction en dosant HCOOH , CO_2 ou U^{IV} . A cause des difficultés expérimentales que présentent le dosage des deux premiers produits, c'est le dernier qui a été choisi. La méthode suivie pour le dosage de U^{IV} est en principe celle qui a été mise au point par *Hatt*¹⁾. Elle consiste à titrer U^{IV} par le permanganate de potassium après avoir éliminé l'acide formique. Pour cela, tout l'uranium est précipité en solution alcaline sous forme d'un mélange de $\text{NH}_4\text{UO}_2\text{PO}_4$ et $\text{U}_3(\text{PO}_4)_4$. On emploie pour la précipitation 100 cm³ de $\text{NH}_4\text{COO} \cdot \text{CH}_3$ 0,2-n. et 50 cm³ de Na_3PO_4 0,1-n. Le précipité, contenant tout l'uranium tant U^{VI} que U^{IV} , est débarrassé de l'acide formique par filtration et lavage trois fois avec 50 cm³ de $\text{NH}_4\text{COO} \cdot \text{CH}_3$ 0,2-n. Il est ensuite dissous dans 20 cm³ de H_2SO_4 0,2-n. et le filtré est lavé trois fois avec 20 cm³ de H_2SO_4 0,2-n. Dans le filtrat, on titre U^{IV} par KMnO_4 0,01-n.

Pour empêcher l'oxydation à l'air de U^{IV} , *Hatt* travaillait dans une atmosphère d'hydrogène. L'idée d'utiliser un anti-oxygène m'a permis de simplifier cette méthode. L'addition de faibles quantités de chlorure de potassium a donné des résultats satisfaisants. On opère comme suit: à la solution précipitante, on ajoute environ 0,01 mol par litre de chlorure de potassium, on lave comme il a été indiqué plus haut, mais pour le dernier lavage, on emploie une solution contenant de l'ion PO_4''' qui, grâce à sa valence supérieure, chasse l'ion Cl' adsorbé par le précipité et l'empêche de venir troubler le titrage par le permanganate. La mise au point de cette méthode sera discutée dans le mémoire suivant.

Le titrage de U^{IV} peut aussi se faire directement en présence de l'acide formique qui, en solution acide à froid, n'est oxydé que très lentement par le permanganate. Cependant cette méthode n'est applicable que dans le cas de mesures relatives; les résultats qu'elle donne, sont trop élevés et l'écart est toujours proportionnel à la quantité de U^{IV} présente. Il semble que U^{IV} provenant de la photolyse puisse induire l'oxydation par le permanganate d'une quantité définie d'acide formique. U^{IV} obtenu par réduction non photochimique de U^{VI} ne produit pas cet effet. On trouvera dans le mémoire suivant une discussion détaillée de ce phénomène²⁾. Retenons seulement que la méthode est applicable à des mesures relatives. Elle permet d'effectuer en un instant, et avec des résultats plus concordants, un dosage qui prend autrement une heure. Malheureusement, cette possibilité ayant été reconnue trop tard, la plupart des dosages ont

¹⁾ Voir *Hatt*, loc. cit.

²⁾ *Helv.* **14**, 967 (1931).

dû être faits d'après la première méthode, avec élimination de l'acide formique.

2. Dosage de l'iode libre (I_2) stationnaire.

Ce dosage a été fait par la méthode iodométrique ordinaire, en présence des sels d'uranium. L'extrême petitesse des quantités à doser a nécessité l'emploi d'une solution 4×10^{-4} -n. de $Na_2S_2O_3$, préparée plusieurs semaines à l'avance. Malgré cette grande dilution et la coloration verte de l'ion U^{+++} , le virage était encore appréciable à 3 ou 4 gouttes près.

B. RÉSULTATS.

a) Désensibilisation.

I. Essais qualitatifs.

L'influence de quelques substances sur la photolyse de l'acide formique a été étudiée de la façon suivante: une série de flacons contenant chacun 10 cm³ de UO_2SO_4 0,1-n. et 10 cm³ de $HCOOH$ 1,0-n., plus environ 0,1 gr. de la substance essayée, ont été irradiés avec une intensité de 7500 lux, en même temps qu'un flacon témoin contenant la même solution sans substance étrangère. Le tableau I donne, pour chaque substance, la durée de l'irradiation et le nombre de cm³ de $KMnO_4$ 0,01-n. réduits par une prise de 10 cm³. Les titrages ont été faits après élimination de l'acide formique.

Tableau I.

Substance	Heures	cm ³	Substance	Heures	cm ³
Témoin	24,0	6,6	$CoSO_4$	26,0	3,0
Na_3PO_4	24,0	6,6	$NaNO_3$	22,0	3,0
$MgSO_4$	25,0	7,0	$HgSO_4$	26,0	1,5
$NH_4COO \cdot CH_3$.	27,0	6,0	KCN	23,0	1,2
$MnSO_4$	25,0	4,5	$AgNO_3$	22,0	0,5
KF	25,0	4,4	$NaNO_2$	22,0	0,4
$CuSO_4$	23,0	3,5	$K_2Cr_2O_7$	25,0	0,3
$Cr_2(SO_4)_3$	26,0	3,2	Hydroquinone . .	24,0	0,3

Le sulfate mercurique est réduit en sulfate mercurieux qui précipite, le nitrate d'argent est réduit en argent métallique et le bichromate de potassium est décoloré.

En ajoutant aux substances ci-dessus les suivantes dont les effets ont été signalés par *Hatt*: KCl , KI , $FeCl_2$, V_2O_5 , VO^{++} et Na_2SO_3 , on arrive à la classification suivante:

Désensibilisateurs puissants: Cl' , I' , Fe^{++} , hydroquinone, $Cr_2O_7^{--}$, NO_2' , Ag' , CN' , Hg^{++} , V_2O_5 et VO^{++} .

„ faibles: NO_3' , Co^{++} , Cr^{+++} , Cu^{++} , Mn^{++} et F' .

Sans effet: Na' , Mg^{++} , PO_4^{---} , SO_4^{--} , SO_3^{--} .

On voit nettement la place privilégiée occupée par les oxydo-réducteurs.

II. Essais quantitatifs.

Les vitesses de photolyses faites en présence de divers désensibilisateurs à diverses concentrations, ont été comparées aux vitesses de photolyses témoins effectuées dans les mêmes conditions que les premières, mais en l'absence de désensibilisateur. Dans tous les cas, le désensibilisateur était ajouté à 50 cm³ de solution obtenue en mélangeant 25 cm³ UO₂SO₄ 0,1-n. à 25 cm³ HCOOH 1,0-n. Dans 10 cm³ de cette solution, on titrait, après un certain temps, l'ion U^{IV} par une solution de KMnO₄ 0,01-n. L'éclairement était de 7500 lux. Les dosages ont été faits par la première méthode décrite plus haut, c'est-à-dire après élimination de l'acide formique.

Les résultats ainsi obtenus sont consignés dans les tableaux qui suivent. En tête de chaque grande colonne, on trouve la concentration du désensibilisateur exprimée en mols par litre. En-dessous sont donnés, les uns en regard des autres, les chiffres exprimant la durée en heures de l'éclairement et le nombre de cm³ de KMnO₄ 0,01-n. réduits par 10 cm³ de la solution.

1. Influence de KCl.

Tableau II.

a		b		c		d		e		f	
(KCl) = 0		(KCl) = 1 × 10 ⁻³		(KCl) = 4 × 10 ⁻³		(KCl) = 1 × 10 ⁻²		(KCl) = 7,5 × 10 ⁻²		(KCl) = 10 ⁻¹	
heures	cm ³	heures	cm ³	heures	cm ³	heures	cm ³	heures	cm ³	heures	cm ³
3,0	0,8	7,2	1,2	17,5	1,2	15,7	0,9	105	1,6	152	1,6
5,3	1,6	17,0	2,3	23,5	1,6	28,5	1,3	206	3,5	223	2,3
5,8	1,5	23,8	3,4	42,0	2,9	46,2	2,1				
16,3	3,7	50,0	6,6	51,5	4,0	52,0	2,2				
18,5	4,1	70,0	8,6	76,0	5,3	70,8	3,1				
24,2	5,1	94,8	11,3	100,0	7,1	137,0	5,5				
44,0	7,8	97,3	11,7								
51,6	9,0	195,0	18,7								
52,0	9,0										
71,0	11,3										

Si l'on porte en abscisses les durées d'éclairement et en ordonnées les quantités de KMnO₄ 0,01-n., on obtient les courbes de la figure 1.

L'allure de la courbe témoin *a* est bien celle qui a été décrite par *Hatt*¹⁾: deux tronçons de droites joints par un coude parabolique. A mesure que la désensibilisation se fait plus grande, les courbes tendent à se confondre avec de véritables droites.

¹⁾ loc. cit.

2. Influence de FeSO_4 .

Vu les faibles quantités employées, on n'a pas besoin de savoir si le fer est à l'état ferreux ou ferrique; les ions ajoutés s'adaptent immédiatement à l'équilibre qui règne dans la solution.

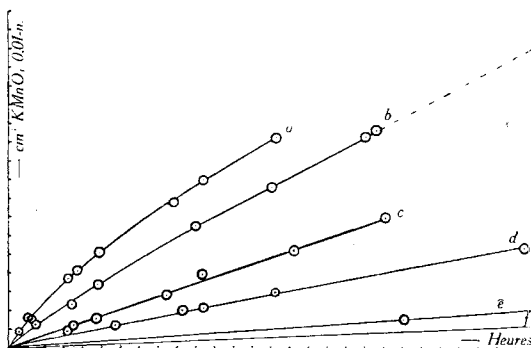


Fig. 1.
Influence de Cl^- .

Tableau III.

a		b		c		d		e	
$(\text{FeSO}_4) = 0$		$(\text{FeSO}_4) = 1 \times 10^{-4}$		$(\text{FeSO}_4) = 4 \times 10^{-4}$		$(\text{FeSO}_4) = 10^{-3}$		$(\text{FeSO}_4) = 10^{-2}$	
heures	cm ³	heures	cm ³	heures	cm ³	heures	cm ³	heures	cm ³
4,5	1,4	6,5	1,5	17,8	1,9	17,3	1,0	93,0	0,8
7,2	2,1	15,7	3,3	23,2	2,5	21,2	1,1	120,5	1,0
17,2	4,8	21,7	4,6	41,7	4,1	25,0	1,2		
19,5	5,4	27,7	5,8	46,5	4,7	41,2	2,6		
24,0	6,6	40,0	7,4	72,5	7,2	63,0	3,7		
29,7	7,7	46,2	9,0	75,0	7,5	121,5	6,0		
41,5	10,2	53,7	9,6	93,5	9,2				
47,7	10,8	70,0	12,0						
47,8	10,8	93,0	14,5						
64,5	13,4								
67,5	14,1								
76,3	16,0								
94,0	18,6								
98,7	19,2								

La marche de la réaction est représentée par les courbes de la figure 2.

On remarque qu'à des concentrations dix fois plus faibles que celles du chlorure de potassium, le sulfate ferreux produit déjà des effets du même ordre de grandeur.

3. Influence de l'hydroquinone.

L'étude de l'influence de l'hydroquinone était intéressante parce que c'est un composé organique n'ayant de commun avec les ions essayés que ses propriétés oxydo-réductrices. On sait aussi son remarquable pouvoir anti-oxygène.

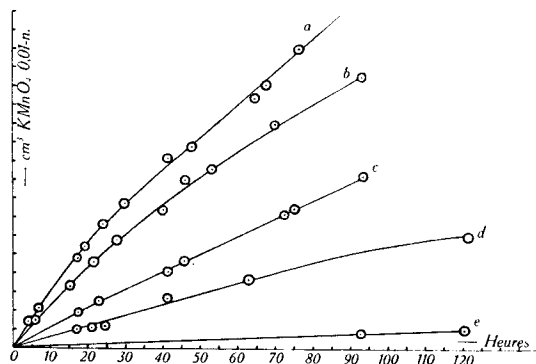


Fig. 2.
Influence de Fe^{2+} .

Comme toutes les courbes ont la même allure, un petit nombre de points seulement a été déterminé cette fois-ci. C'est la courbe *a* de la figure 2 qui sert de témoin pour cette série de mesures.

Tableau IV.

b		c		d		e	
$(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2) = 4 \times 10^{-3}$		$(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2) = 10^{-4}$		$(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2) = 9 \times 10^{-3}$		$(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2) = 3,5 \times 10^{-2}$	
heures	cm ³	heures	cm ³	heures	cm ³	heures	cm ³
16,6	4,0	17,8	2,9	27,8	1,7	26,5	0,6
23,3	5,6	22,0	4,0	47,5	2,8	51,2	1,0
52,2	11,2	40,0	6,6	74,0	3,8	76,0	1,5
70,5	14,1						

Ces résultats donnent les courbes de la figure 3.

4. Influence de CoSO_4 .

Nous n'avons étudié jusqu'ici que des désensibilisateurs puissants. Il faut voir si ceux dont le pouvoir est moyen ou faible se conduisent de la même façon. Le sulfate de cobalt nous donne un exemple de désensibilisateur moyen (voir le tableau I). Les résultats obtenus sont donnés par le tableau V et la figure 4. La courbe témoin *a* était la même que dans le cas du sulfate de vanadyle (voir le tableau VIII).

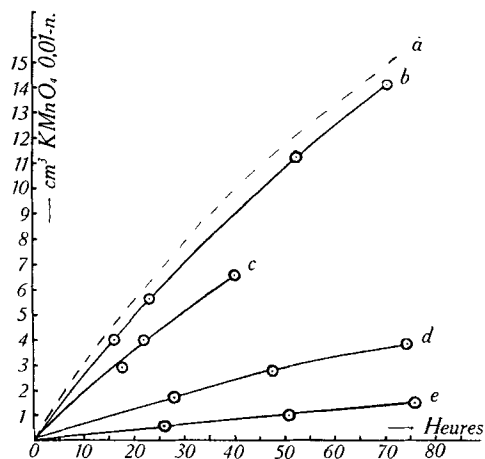


Fig. 3. Influence de l'hydroquinone.

Tableau V.

b		c		d		e	
(CoSO ₄) = 10 ⁻²		(CoSO ₄) = 2 × 10 ⁻²		(CoSO ₄) = 4 × 10 ⁻²		(CoSO ₄) = 8 × 10 ⁻²	
heures	cm ³	heures	cm ³	heures	cm ³	heures	cm ³
6,3	2,1	6,2	1,3	5,2	0,8	18,0	1,3
23,1	5,6	23,1	4,1	17,3	2,6	24,0	1,9
27,0	6,0	46,3	7,2	23,5	3,0	45,0	3,6
46,3	9,4			40,5	4,7	64,0	4,6
68,5	12,6						

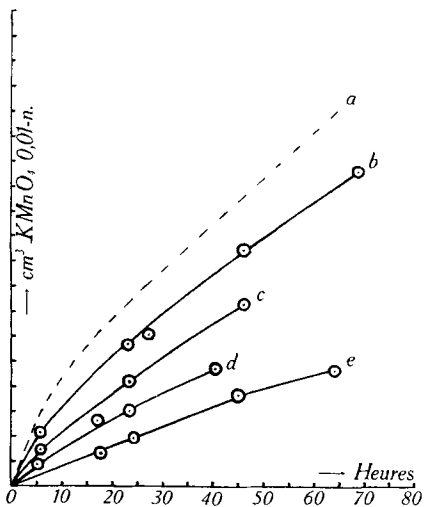


Fig. 4. Influence de Co⁺⁺.

5. Influence de $MnSO_4$.

On a affaire ici à un cas de désensibilisation faible (voir le tableau I). Voici (tableau VI) les résultats obtenus.

Tableau VI.

b		c		d		e		f	
$(MnSO_4) = 4 \times 10^{-3}$		$(MnSO_4) = 2 \times 10^{-2}$		$(MnSO_4) = 4 \times 10^{-2}$		$(MnSO_4) = 7,7 \times 10^{-2}$		$(MnSO_4) = 1,6 \times 10^{-1}$	
heures	cm ³	heures	cm ³	heures	cm ³	heures	cm ³	heures	cm ³
17,0	3,8	23,2	4,7	16,0	2,5	23,5	2,5	17,2	1,0
23,5	5,5	71,2	12,6	22,5	3,4	50,0	5,4	41,5	2,3
42,0	9,0	97,7	16,2	40,0	5,2	74,5	7,4	89,5	4,5
				45,5	5,6				

Ces résultats sont représentés par la figure 5, dans laquelle la courbe témoin *a* est la même que celle de la figure 2.

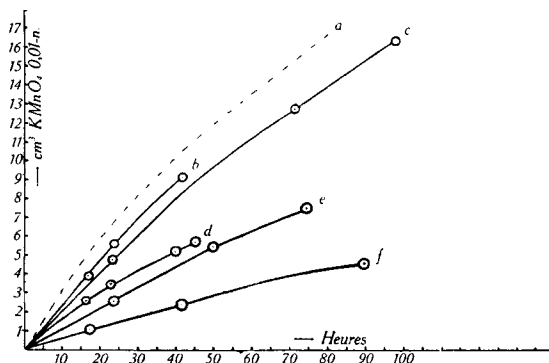


Fig. 5.
Influence de Mn^{++} .

Les courbes conservent la même allure que dans les cas précédents; mais l'effet retardataire croît beaucoup plus lentement avec la concentration du désensibilisateur et lui est sensiblement proportionnel. C'est un cas limite.

6. Influence de $K_2Cr_2O_7$.

Les désensibilisateurs étudiés jusqu'ici sont régénérés à mesure qu'ils agissent. Nous avons vu que d'autres sont transformés par la réaction; par exemple, le bichromate de potassium est décoloré. On doit alors s'attendre à voir la désensibilisation s'atténuer à mesure que la réaction avance, comme dans le cas des anti-oxygènes, si le produit de transformation du désensibilisateur est inactif. Advenant le cas inverse, la réaction serait de plus en plus retardée.

Les résultats des essais effectués avec le bichromate de potassium sont donnés dans le tableau VII et la figure 6. La courbe témoin *a* est celle de la figure 2.

Tableau VII.

b		c		d		e	
$(K_2Cr_2O_7) = 10^{-4}$		$(K_2Cr_2O_7) = 10^{-3}$		$(K_2Cr_2O_7) = 2 \times 10^{-3}$		$(K_2Cr_2O_7) = 4 \times 10^{-3}$	
heures	cm ³	heures	cm ³	heures	cm ³	heures	cm ³
21,7	3,7	24,4	3,2	26,8	0,9	23,7	0,6
41,0	8,3	48,0	8,1	51,0	6,9	52,4	2,8
		71,0	12,2	70,7	11,1	72,0	7,0
		95,3	15,9	95,3	15,6	98,3	12,3

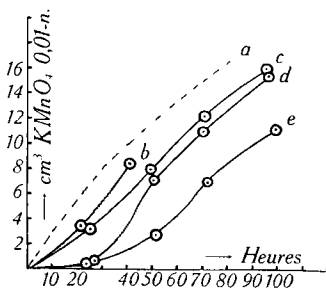


Fig. 6.
Influence de $K_2Cr_2O_7$.

En examinant les courbes de la figure 6, on reconnaît nettement une période d'induction d'autant plus longue que la concentration du bichromate est plus grande. La réaction reprend ensuite son cours habituel et semble même légèrement accélérée.

7. Influence du sulfate de vanadyle.

Quelques expériences faites avec le sulfate de vanadyle ont donné des résultats un peu décevants. *Hatt*¹⁾ avait obtenu, aussi bien avec V^{IV} qu'avec V^V , une désensibilisation très marquée compliquée d'une période d'induction; mais cet auteur employait des concentrations de sels de vanadium aussi grandes que celle de l'ion uranyle, ce qui risque bien de donner autre chose qu'une simple désensibilisation. Le tableau VIII présente les résultats que j'ai obtenus avec deux concentrations différentes.

On voit qu'à la concentration de 2×10^{-3} les sels de vanadium n'ont pas une influence appréciable, tandis que pour 2×10^{-2} , une légère inhibition se fait sentir. Ces essais n'ont pas été poussés plus loin.

¹⁾ *E. C. Hatt*, loc. cit.

Tableau VIII.

Heures	cm ³ de KMnO ₄ 0,01-n.		
	a) (V) = 0	b) (V) = 2 × 10 ⁻³	c) (V) = 2 × 10 ⁻²
5,0	2,3	2,3	1,2
16,8	5,9	5,5	—
222,5	—	—	5,5
21,0	6,5	—	—
24,0	—	7,5	3,4
46,0	—	10,1	—
48,8	13,0	13,0	10,1
51,2	12,5	—	—
72,5	17,6	17,6	14,4
79,0	18,0	17,8	—
97,0	—	20,6	16,5

b) *Influence de la concentration de l'acide formique.*

La forme générale des courbes fait croire que l'on n'a pas affaire à des paraboles, mais bien à des droites qui, à un moment critique, sous l'influence de U^{IV}, changent de pente. Dès que l'effet désensibilisateur s'est stabilisé, la photolyse reprend son allure spontanée et semble suivre une droite. Il était donc admis, implicitement du moins, que la réaction était d'ordre nul par rapport à l'acide formique, tant que la concentration de ce dernier n'était pas très faible. Quelques réflexions sur le mécanisme de la désensibilisation (voir partie théorique) m'ont amené à penser qu'il pourrait bien en être autrement et qu'en particulier, l'effet d'un désensibilisateur devrait diminuer quand la concentration de l'acide formique augmente. Les expériences suivantes montrent ce qui en est.

Tableau IX.

1		2		3		4		5		6	
50% HCOOH		25% HCOOH		12,5% HCOOH		5% HCOOH		2,5% HCOOH		0,5% HCOOH	
heures	cm ³	heures	cm ³	heures	cm ³	heures	cm ³	heures	cm ³	heures	cm ³
5,2	4,3	5,3	4,3	5,4	3,9	5,5	2,4	8,2	3,1	8,3	1,1
10,3	8,4	10,5	8,4	10,5	7,2	10,5	4,8	13,2	4,6	13,3	1,6
15,7	11,9	15,7	12,1	15,7	10,5	16,0	6,3	18,7	6,1	18,7	2,2
23,2	16,0	23,4	17,5	23,4	14,7			32,0	9,8	32,2	3,7
32,0	20,0	32,0	23,0	32,0	19,0			50,5	14,3	51,0	5,4
77,3	35,2	48,7	32,2	50,3	27,3						
		77,3	45,0	77,0	37,8						

Six solutions de sulfate d'uranyle dans lesquelles les concentrations de l'acide formique étaient de 50 %, 25 %, 12,5 %, 5 %, 2,5 %

et 0,5 % respectivement, ont été irradiées en même temps et titrées à des intervalles déterminés. La lampe était placée à une distance de 60 cm, ce qui donnait un éclairage de 11 000 lux. Les résultats sont consignés dans le tableau IX et représentés par la figure 7. Les titrages ont été faits en présence de l'acide formique.

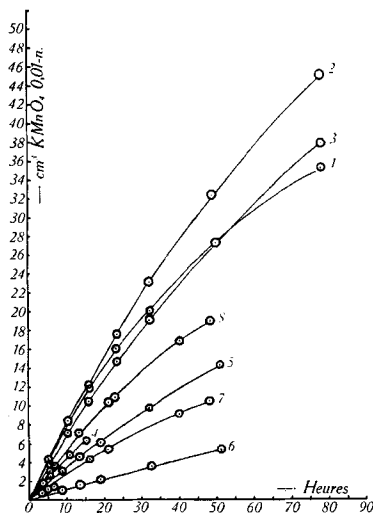


Fig. 7. Influence de la concentration de HCOOH.

Les courbes (7) et (8) de la figure 7 représentent les résultats d'un essai préliminaire avec deux concentrations d'acide formique qui étaient entre elles comme 1 à 5, sans que la valeur absolue en fût connue avec exactitude.

Les courbes de la figure 7 montrent que la vitesse de la photolyse varie, en effet, avec la concentration de l'acide formique et tend vers une limite quand cette dernière croît. Mais cette limite correspond à une concentration beaucoup plus élevée que celle qui était à prévoir dans le cas d'une réaction d'ordre nul; on peut dire que la vitesse ne devient indépendante de la concentration de l'acide formique qu'à partir du moment où, pour peu qu'il y ait hydratation des ions, l'uranium est littéralement dissous dans l'acide formique. Le cas de la courbe 1, beaucoup plus infléchi que les autres, est remarquable; sa régularité écarte l'hypothèse d'un ralentissement accidentel. Un excès d'acide formique agirait-il comme désensibilisateur ?

Pour voir si la grandeur de la désensibilisation dépend de la concentration de l'acide formique, il a été fait deux photolyses en présence d'une même quantité de sulfate ferreux, mais de quantités différentes d'acide formique. Chaque expérience était accompagnée d'un témoin exempt de sulfate ferreux. On trouvera les résultats dans le tableau X.

Tableau X.

Photolyse avec 25% HCOOH				Photolyse avec 5% HCOOH			
a		a'		b		b'	
(FeSO ₄) = 0		(FeSO ₄) = 6,25 × 10 ⁻⁴		(FeSO ₄) = 0		(FeSO ₄) = 6,25 × 10 ⁻⁴	
heures	cm ³	heures	cm ³	heures	cm ³	heures	cm ³
5,5	4,8	5,7	4,2	5,7	3,9	5,8	2,5
23,0	18,9	23,0	14,7	23,2	14,3	23,2	7,8
47,2	34,3	47,2	26,6	47,3	26,7	47,4	15,2
95,5	56,1	95,5	41,8	95,7	43,7	95,8	27,2

Si l'on compare, pour chaque concentration d'acide formique, la vitesse initiale v de la photolyse désensibilisée à la vitesse initiale v_0 de la photolyse témoin, on obtient les rapports:

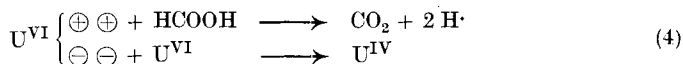
$$\left(\frac{v}{v_0}\right)_a = \frac{6,8}{8,0} = 0,85; \quad \left(\frac{v}{v_0}\right)_b = \frac{4,0}{6,0} = 0,66$$

L'effet du désensibilisateur se fait donc d'autant plus sentir que la concentration de l'acide formique est plus faible.

La vitesse de la réaction a' désensibilisée est égale à la vitesse de la réaction b non désensibilisée. Cette heureuse coïncidence permet de constater que les deux courbes restent unies sur tout leur parcours, de sorte que *le désensibilisateur semble bien n'avoir aucune influence sur le mécanisme de la photolyse.*

c) *Influence de la concentration de l'uranium.*

Puisque la concentration de l'acide formique influe sur la vitesse de la photolyse, il doit en être de même de celle de l'ion uranyle, puisque, dans la deuxième phase de la réaction, ces deux substances agissent symétriquement.



On suppose, bien entendu, que l'absorption de la lumière incidente est complète dans tous les cas.

Cinq flacons contenant des solutions de différentes concentrations en uranyle ont été exposés ensemble à la lumière solaire. Le tableau XIa donne, pour chaque concentration de sulfate d'uranyle exprimée en mols par litre, la durée de l'irradiation en minutes, le nombre de cm³ de KMnO₄ 0,01-n. réduits par 10 cm³ de la solution et la vitesse en cm³ par minute. Le tableau XIb donne les résultats d'essais semblables faits à la lampe, avec une intensité d'éclairement de 11000 lux. Le temps est ici exprimé en heures et la vitesse en cm³ par heure. En portant en abscisses les concentrations de l'uranyle et en ordonnées les vitesses, on obtient les courbes de la figure 11.

Tableau XI a.

Tableau XI b.

(UO ₂ SO ₄)	Minutes	cm ³	<i>v</i>	(UO ₂ SO ₄)	Heures	cm ³	<i>v</i>
0,40	11,5	3,5	0,30	0,40	11,0	2,1	0,19
0,20	19,5	8,5	0,44	0,20	11,0	3,1	0,28
0,16	28,0	13,0	0,47	0,13	11,0	5,0	0,45
0,10	34,0	11,6	0,34	0,10	11,0	5,0	0,45
0,02	35,0	4,8	0,14	0,08	11,0	4,0	0,36

Quand on augmente la concentration de l'ion uranyle, la vitesse croît d'abord rapidement, atteint bientôt un maximum et va ensuite en diminuant.

d) *Etat stationnaire. Photolyse de l'iodure de potassium.*

La concentration de l'iode libre stationnaire est toujours très petite et la réaction est extrêmement sensible aux impuretés. On ne peut donc s'attendre qu'à une précision très limitée.

1. *Influence de la concentration de l'iodure de potassium.*

Quelques essais semi-quantitatifs ont montré que la concentration de l'iodure de potassium n'influe pas sensiblement sur la concentration de l'iode libre à l'équilibre.

2. *Influence de l'intensité lumineuse.*

Des solutions de 50 cm³ de UO₂SO₄ 0,1-n., contenant KI à la concentration de 0,01-n. par litre environ, ont été irradiées. Les solutions étaient débarrassées de l'oxygène dissous par ébullition sous basse pression et le vide était ensuite comblé par l'anhydride carbonique. Dans ces conditions, il n'apparaît à l'obscurité aucune trace d'iode libre, même après plusieurs jours. On est donc sûr d'avoir affaire à la seule réaction photochimique. Les premiers essais ont été effectués avec la lampe à incandescence. Quelques résultats sont donnés dans le tableau XII. A chaque intensité, deux solutions ont été éclairées et trois titrages ont été faits pour chacune de ces solutions; on peut ainsi se rendre compte de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales.

Tableau XII.

Lux	11000	7500	1800
cm ³ Na ₂ S ₂ O ₃ 4 × 10 ⁻⁴ -n.	14,7	12,7	9,9
„ „	14,8	12,9	9,6
„ „	14,7	12,7	9,7
„ „	14,4	12,5	9,7
„ „	14,5	12,5	9,6
„ „	14,4	12,6	9,5

Quelques expériences ont été faites en utilisant la lumière solaire entre 11 et 13 heures, par des journées d'une clarté exceptionnelle. On opérait sur des solutions déjà éclairées pendant une journée à la lumière diffuse, de façon à atteindre l'équilibre en peu de temps. L'intensité de l'éclairement était mesurée par actinométrie, chaque solution étant accompagnée d'une solution actinométrique placée dans le même manchon écran. Quatre écrans A, B, C et D ont été employés. Dans le cas des séries 1 et 3 (tableau XIII) toutes les intensités ont été mesurées. Pour les autres séries, seule l'intensité sans écran a été mesurée; les autres ont été calculées d'après les valeurs relatives obtenues dans la série 1.

Tableau XIII.

Série	Ecran	Actinométrie			cm^3 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \ 4 \times 10^{-4}\text{-n.}$
		Minutes	cm^3 $\text{KMnO}_4 \ 0,01\text{-n.}$	Lux	
1	--	10	8,4	890 000	41,0
1	A	17	10,5	660 000	40,7
1	B	37	12,4	360 000	33,2
1	C	37	6,1	170 000	24,8
2	--	10	8,5	900 000	57,0
2	A			660 000	53,0
2	B			360 000	36,0
2	C			170 000	27,5
3	--	10	8,2	870 000	54,0
3	D	15	6,6	465 000	49,0
4	--			850 000	41,5
4	D			445 000	34,0

Portons en abscisses les intensités lumineuses et en ordonnées les nombres de cm^3 de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ correspondant aux états stationnaires, nous obtenons les courbes de la figure 8. Les points correspondant à des intensités très faibles sont tirés du tableau XII.

Les courbes ont toutes la même allure, indiquant une augmentation de plus en plus lente de (I_2) stationnaire à mesure que L croît. La température du bain a pu varier d'une expérience à l'autre, bien qu'elle fût la même, et constante, pour les déterminations faites simultanément et représentées sur une même courbe; c'est pourquoi on n'obtient pas les mêmes valeurs absolues dans les diverses expériences.

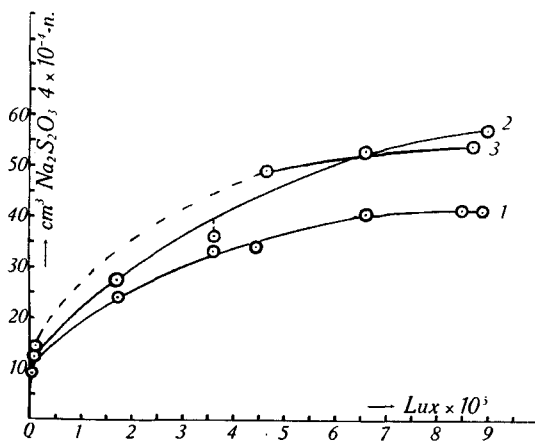


Figure 8.
Etat stationnaire.

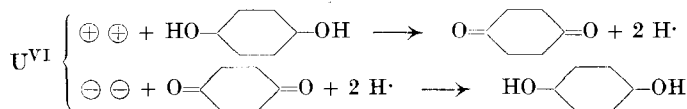
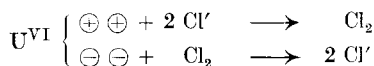
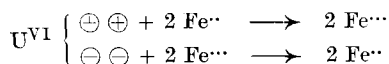
II. Partie théorique.

Des résultats exposés jusqu'ici, on peut dégager plusieurs conclusions sur le mode d'action des désensibilisateurs, en rapport avec leur nature et leur concentration. Les données expérimentales seront discutées dans l'ordre même où elles ont été présentées dans la première partie de ce travail.

A. DÉSENSIBILISATION.

a) Pouvoir désensibilisateur et propriétés oxydo-réductrices.

Un simple coup d'œil sur les données rassemblées dans le tableau I permet de constater le parallélisme étroit qui existe entre le caractère oxydo-réducteur d'une substance et son pouvoir désensibilisateur. Ceci est en parfait accord avec la théorie de *E. Baur*¹⁾, d'après laquelle le désensibilisateur agirait en dépolarisant le sensibilisateur. Ainsi, avec Fe^{2+} , Cl^- et l'hydroquinone, nous aurions les processus suivants:



¹⁾ *E. Baur*, loc. cit.

et ainsi de suite. De cette façon, on explique tout naturellement le fait que le désensibilisateur reste lui-même inaltéré pendant toute la réaction. En somme, une partie de l'énergie confiée au désensibilisateur est dissipée sous forme de chaleur, après avoir accompli un travail chimique interne.

b) Influence de la concentration du désensibilisateur.

C'était le but principal de ce travail de trouver comment varie la grandeur de la désensibilisation en fonction de la concentration du désensibilisateur. Les nombreuses données expérimentales que nous avons en mains nous mettent en état d'aborder cette question.

Un examen superficiel des systèmes de courbes des figures 1, 2, 3, 4 et 5 montre déjà que si l'on augmente progressivement la concentration du désensibilisateur, l'effet croît d'abord avec rapidité puis de plus en plus lentement. Il n'existe pas une concentration définie du désensibilisateur, pour laquelle la vitesse de la réaction s'annule; cette vitesse tend asymptotiquement vers zéro à mesure que grandit la concentration du désensibilisateur. L'écart entre l'activité relative aux faibles concentrations et aux concentrations plus élevées est aussi d'autant plus accentué qu'il s'agit d'un désensibilisateur plus puissant.

Déterminons graphiquement les vitesses des réactions. Il faut prendre garde que les courbes (figures 1, 2, 3, 4, 5) sont compliquées par l'entrée en scène d'un second désensibilisateur: U^{IV} . Le plus simple et le plus sûr sera de ne considérer que la vitesse initiale de la photolyse, alors que la concentration de U^{IV} est encore négligeable. Pour cela, on prend la tangente à la courbe à l'origine, ce qui est d'autant plus facile que le premier tronçon est pratiquement droit. La vitesse initiale ainsi déterminée s'écrira

$$-\frac{d(\text{HCOOH})}{dt} = \frac{d(U^{IV})}{dt} = v$$

J'emploierai la notation suivante:

- v_0 = vitesse initiale de la réaction non désensibilisée (témoin);
- v = vitesse initiale de la réaction désensibilisée.

En faisant dans chaque cas $v_0 = 100\%$, on exprimera les vitesses en % de v_0 , ce qui permettra de comparer entre-eux les effets de divers désensibilisateurs, malgré que la valeur de v_0 ne soit pas la même dans tous les cas. Les tableaux XIV, XV, XVI, XVII, XVIII présentent, pour chaque concentration des divers désensibilisateurs, les vitesses déterminées graphiquement, puis leur expression en % de v_0 et enfin, leurs valeurs calculées d'après une formule que nous verrons plus loin.

Tableau XIV.

Influence de Cl' . $\alpha = 1,27$; $\beta = 430$.

(Cl')	v observé	v %	
		observé	calculé
0	220	100	
1×10^{-3}	130	59	59
4×10^{-3}	70	32	33,3
1×10^{-2}	40	18	18
1×10^{-1}	10	4,5	2,2

Tableau XV.

Influence de Fe'' . $\alpha = 0,89$; $\beta = 5000$.

(Fe'')	v observé	v %	
		observé	calculé
0	320	100	
1×10^{-4}	230	72	72
4×10^{-4}	106	33,4	34,6
1×10^{-3}	54	17	17
1×10^{-2}	7	2,2	2,0

Tableau XVI.

Influence de l'hydroquinone. $\alpha = 1,1$; $\beta = 4520$.

($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$)	v observé	v %	
		observé	calculé
0	310	100	
4×10^{-5}	242	78	78
1×10^{-4}	180	58	65
9×10^{-3}	60	19,4	19,4
4×10^{-2}	21	6,8	5,3

Tableau XVII.

Influence de Co'' . $\alpha = 0,66$; $\beta = 66$.

(Co'')	v observé	v %	
		observé	calculé
0	490	100	
1×10^{-2}	370	75	76
2×10^{-2}	240	49	50
4×10^{-2}	145	30	30
8×10^{-2}	80	16,3	16,8

Tableau XVIII.
Influence de Mn^{++} . $\alpha = 1,07$; $\beta = 21,3$.

(Mn ⁺⁺)	v observé	v %	
		observé	calculé
0	300	100	
4×10^{-3}	235	78	87
2×10^{-2}	200	67	67
4×10^{-2}	150	50	52
$7,7 \times 10^{-2}$	110	37	37
$1,6 \times 10^{-1}$	60	20	22

Portons en abscisses les concentrations et en ordonnées les valeurs correspondantes de v %, joignant ensemble tous les points appartenant à un même désensibilisateur, nous obtiendrons les courbes de la figure 9.

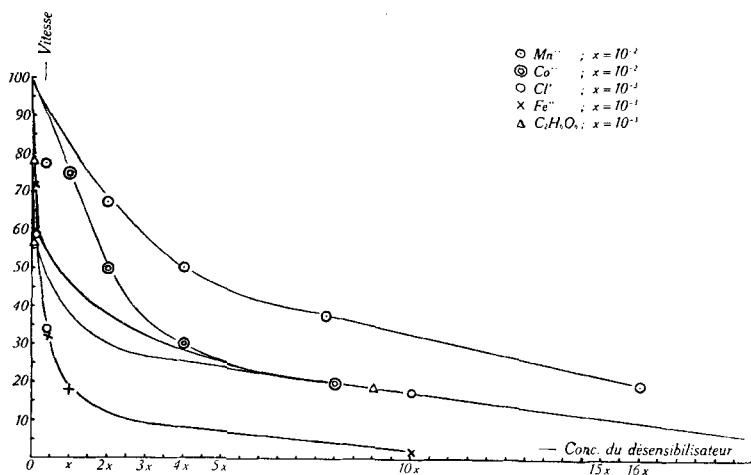


Figure 9.

Ces courbes permettent de comparer entre-eux les effets des différents désensibilisateurs utilisés. On voit, entre autres choses, que plus un désensibilisateur est faible, plus son influence tend à être proportionnelle à sa concentration.

Formule empirique.

On trouve que toutes les courbes de la figure 9 peuvent être représentées approximativement par une formule de la forme

$$\frac{v}{v_0} = \frac{1}{\alpha + \beta(D)} \quad (15)$$

où (D) est la concentration du désensibilisateur, α et β étant deux coefficients empiriques. Dans les colonnes de droite des tableaux XIV à XVIII, on trouve les valeurs de v % calculées au moyen de cette formule, avec α et β indiqués au haut des tableaux. Eu égard aux nombreuses causes d'erreur provenant de la réaction elle-même et de la détermination graphique des vitesses initiales, la concordance est satisfaisante pour les valeurs moyennes de (D); pour les valeurs extrêmes, il semble bien y avoir un écart systématique, de sorte que la formule (13) ne doit être considérée que comme une formule approchée, forme simplifiée d'une relation plus générale.

On démontre aisément que cette formule est équivalente à la formule (6) proposée par *Baur* dans le cas de l'auto-désensibilisation par U^{IV} . La formule (6) peut s'écrire, en effet,

$$v = v_0 - \frac{a(U^{IV})}{1 + b(U^{IV})}; \quad v_0 - v = \frac{a(U^{IV})}{1 + b(U^{IV})}$$

où a et b sont deux constantes. Pour (U^{IV}) très grand, v devient petit et 1 négligeable devant $b(U^{IV})$, de sorte qu'on a pratiquement

$$v_0 = \frac{a}{b} = \gamma$$

et l'on peut écrire

$$\begin{aligned} v &= \gamma \cdot \frac{[1 + b(U^{IV})]}{[1 + b(U^{IV})]} - \frac{a(U^{IV})}{1 + b(U^{IV})} \\ &= \frac{\gamma + \gamma b(U^{IV}) - a(U^{IV})}{1 + b(U^{IV})} = \frac{\gamma + a(U^{IV}) - a(U^{IV})}{1 + b(U^{IV})} \\ &= \frac{\gamma}{1 + b(U^{IV})} \end{aligned}$$

on obtient finalement

$$v = \frac{1}{\alpha + \beta(U^{IV})}$$

ce qui est bien la formule (13). Seulement, en (13), v est exprimé en valeur relative.

Au lieu de la formule (7) proposée pour le cas général de la désensibilisation et qui n'est pas confirmée expérimentalement, on doit donc adopter la formule (13) ou la formule (6) qui lui est équivalente.

La formule (13) est aussi de même forme que la formule empirique appliquée par *Bäckström*¹⁾ à l'inhibition d'un grand nombre d'oxydations tant photochimiques que thermiques. *Christiansen*²⁾ a démontré théoriquement cette formule en faisant appel à un mécanisme de

¹⁾ *H. L. Bäckström*, Meddelanden fran Vetenskapsakademiens Nobelinstitut **6**, 16 (1927); *Faraday* **24**, 601 (1928); *Am. Soc.* **49**, 1460 (1927).

²⁾ *J. A. Christiansen*, *Faraday* **24**, 596 (1928).

chaînes. On en est venu à vouloir admettre que toutes les réactions sur lesquelles les inhibiteurs agissent suivant cette formule sont des réactions à chaînes. Mais cette généralisation ne se fait pas sans difficultés; en particulier dans le cas de la photolyse du formiate d'uranyle, dont le rendement quantique, d'après ce que nous savons jusqu'ici, est inférieur à l'unité, il serait vraiment malaisé de chercher à introduire un mécanisme de chaînes. Afin d'éviter ces difficultés, j'ai cherché à déduire la formule à partir de considérations simples et tout-à-fait générales.

Déduction théorique de la formule (13).

Raisonnons en prenant pour base l'hypothèse suivante: *Le désensibilisateur n'agit pas en bloquant la réaction mais en lui faisant concurrence.* Cette concurrence a pour objet, dans le cas qui nous occupe, les molécules polarisées du sensibilisateur.

Considérons une intensité lumineuse constante L , activant par seconde A molécules du sensibilisateur. Dans des conditions idéales, ces A molécules réagiraient avec un nombre égal p de molécules du photolyte P , de sorte que l'on aurait

$$A = p = v \quad (14)$$

(Remarquons de suite que p correspond à la vitesse de la photolyse, c'est-à-dire à ce que nous mesurons.) Mais en pratique il n'en est pas ainsi; s molécules du sensibilisateur se dépolarisent spontanément et d molécules sont désensibilisées par le désensibilisateur D , sans aucun profit pour la photolyse de P . Au lieu de (14), nous avons alors

$$A = s + p + d \quad (15)$$

de sorte que p n'est plus qu'une fraction de A .

Comment se fera le partage de A entre s , p et d ? Le plus simple est de supposer que la puissance de chaque concurrent est proportionnelle à sa concentration et à un coefficient qui exprime son aptitude à réagir. Les parts de A revenant à la désactivation spontanée s , à la photolyse p et à la désensibilisation d , seront entre-elles comme σA , $\pi (P)$ et $\delta (D)$ respectivement, σ , π et δ étant les coefficients d'aptitude.

Puisque nous ne pouvons mesurer directement que A et p , tâchons d'exprimer s et d en fonction de ces deux quantités observables. Le raisonnement que nous avons fait plus haut nous permet d'écrire

$$\frac{s}{p} = \frac{\sigma A}{\pi (P)}; \quad (16a)$$

$$\frac{d}{p} = \frac{\delta (D)}{\pi (P)} \quad (16b)$$

Remplaçant dans (15) s et p par leurs valeurs tirées de (16a) et (16b) on obtient

$$A = p + p \cdot \frac{\sigma A}{\pi(P)} + p \cdot \frac{\delta(D)}{\pi(P)} = p \left(1 + \frac{\sigma A}{\pi(P)} + \frac{\delta(D)}{\pi(P)} \right)$$

$$p = \frac{A}{1 + \frac{\sigma A + \delta(D)}{\pi(P)}} \quad (17)$$

Mais, dans une expérience donnée, on fait A et P constants. Posons

$$1 + \frac{\sigma A}{\pi(P)} = \alpha \quad \text{et} \quad \frac{\delta}{\pi(P)} = \beta,$$

l'équation (17) se réduit à notre formule

$$p = \frac{A}{\alpha + \beta(D)} \quad (13)$$

puisque $p = v$ et, d'après (14), $A = v_0$. Si l'on néglige la désactivation spontanée, on arrive à la forme simplifiée

$$v = \frac{v_0}{1 + \beta(D)}. \quad (18)$$

On démontre de la même façon que, dans le cas de n désensibilisateurs ne s'influençant pas mutuellement, on aurait

$$p = \frac{A}{1 + \frac{\sigma A + \delta_1(D_1) + \dots + \delta_n(D_n)}{\pi(P)}}.$$

Ainsi la formule (13) apparaît comme un cas particulier de (17), défini par la condition que la concentration du photolyte et l'intensité lumineuse soient maintenues constantes.

La désactivation spontanée est représentée par σ (ou $\alpha-1$) et le *pouvoir spécifique du désensibilisateur* par δ (ou β qui lui est proportionnel). Ce sont donc les valeurs de δ qui devront servir de termes de comparaison entre divers désensibilisateurs. La valeur de ce coefficient doit être une fonction de certaines propriétés physico-chimiques de chaque substance considérée. Malheureusement, il m'a été impossible d'établir une telle relation de façon quantitative; on ne constate qu'un parallélisme assez vague avec les propriétés oxydo-réductrices des substances étudiées.

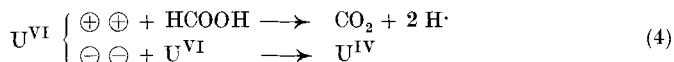
D'après l'équation (17), l'effet d'une même quantité de désensibilisateur doit être d'autant plus grand que la concentration (P) du photolyte est plus faible, ce que la formule empirique (13) était impuissante à prévoir. J'ai constaté qu'il en est bien ainsi (voir tableau X). Cette vérification expérimentale tend à confirmer la justesse de la démonstration que j'ai donnée plus haut.

Remarquons encore que cette déduction peut également être appliquée aux divers cas d'inhibition thermique et photochimique étudiés par *Bäckström*. Elle possède, sur celle de *Christiansen*, l'avantage d'être plus simple et surtout, d'être indépendante du mécanisme particulier de la réaction; pour ce qui est des chaînes, en particulier, elle ne les exclut ni ne les impose.

Pour compléter cette étude, il serait intéressant de montrer les analogies qui rattachent l'une à l'autre la désensibilisation photochimique, l'extinction de la fluorescence et l'action antioxygène. On a déjà signalé des points de contact entre ces phénomènes¹⁾; ils sont en général provoqués par les mêmes substances, d'autant plus efficaces qu'elles sont plus aptes elles-mêmes à produire la réaction qu'elles inhibent (paradoxe qui s'explique tout naturellement par l'idée d'une concurrence) et, de plus, obéissent à la formule (13). Nul doute que l'application de cette formule soulèvera moins d'objections, dès qu'on la peut démontrer sans avoir recours à des chaînes. Mais c'est là une question qui déborde les cadres de ce travail et devra être traitée à part.

B. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DU PHOTOLYTE SUR LA VITESSE DE LA PHOTOLYSE.

D'après le schéma de *Baur*



on voit que la photolyse de l'acide formique est considérée comme une réaction secondaire; on doit donc s'attendre à ce que sa vitesse dépende de la concentration de l'acide formique. Et pourtant, la courbe qui en représente la marche semble bien se prolonger en ligne droite, une fois passée la crise du début; ce qui indiquerait une réaction d'ordre zéro par rapport à l'acide formique. Pour trancher la question, j'ai fait les expériences dont on trouve les résultats au tableau XIX. En déterminant graphiquement, au moyen des courbes de la figure 7, la vitesse initiale pour chaque concentration d'acide formique, on a les valeurs suivantes, la vitesse étant exprimée en $\text{cm}^3 \text{KMnO}_4$ 0,01-n. par heure.

Tableau XIX.

Conc. de HCOOH	0,5%	2,5%	5,0%	12,5%	25%	50%
Vitesse	0,12	0,35	0,47	0,70	0,79	0,80

Ce n'est qu'à partir d'une concentration de 25%, c'est-à-dire environ 5,5-n. que la vitesse de la photolyse devient indépendante de cette concentration. En fait, l'allure pratiquement rectiligne des parties supérieures des courbes de réaction est due à ce que l'on prend un grand excès d'acide formique par rapport au sel d'uranium employé²⁾.

¹⁾ *G. Trümpler*, Z. physikal. Ch. **90**, 430 (1915); *F. Perrin*, J. chim. phys. **25**, 531 1928; voir aussi la remarque de *E. Baur* au sujet de la conférence de *J. et F. Perrin*, Activation et structure des molécules, Paris (1929), page 254–282.

²⁾ 100 cm^3 de KMnO_4 0,01-n. correspondent à 0,0138 gr. de HCOOH . 10 cm^3 de la solution irradiée (50% de UO_2SO_4 0,1-n., 50% de HCOOH 1,0-n.) contiennent 0,23 gr. HCOOH . Donc, dans la plupart des photolyses étudiées, la quantité de HCOOH oxydée était inférieure à 5% de la quantité totale. Il n'en était plus de même pour UO_2SO_4 dont la concentration était dix fois plus faible que celle de HCOOH .

La figure 10 représente ces données.

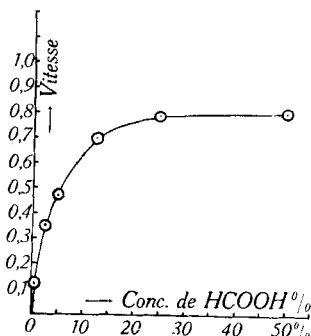


Figure 10.

Le rendement quantique, calculé par *Hatt*¹⁾ a été trouvé égal à 0,4. Mais cet auteur travaillait avec HCOOH 1,0-n., correspondant à environ 4%, cette solution étant encore diluée à 2% par mélange avec un volume égal de solution de UO_2SO_4 . Sur la figure 10, la concentration de 2% donne une vitesse de 0,33 environ, tandis que la vitesse maximum est de 0,8. Si l'on considère cette dernière valeur comme le véritable rendement quantique de la photolyse, il faut faire subir au résultat de *Hatt* la correction suivante:

$$0,4 \times \frac{0,80}{0,33} = 0,97.$$

Le rendement quantique serait donc sensiblement égal à l'unité. Bien entendu, ce n'est là qu'une grossière estimation.

Comment rendre compte de la courbe de la figure 10? Si l'on appelle a le nombre de molécules du sensibilisateur activées par seconde, p le nombre de ces molécules engagées dans la photolyse par seconde et s le nombre de celles qui se désactivent spontanément dans le même temps, on a

$$a = s + p \quad (19)$$

et, d'autre part,

$$\frac{s}{p} = \frac{\sigma \cdot a}{f(P)}, \quad (20)$$

où σ est une constante et $f(P)$ une fonction encore inconnue de la concentration (P) du photolyte. Remplaçant dans (19) s par sa valeur tirée de (20), on obtient

$$p = \frac{a}{1 + \frac{\sigma \cdot a}{f(P)}}. \quad (21)$$

Par ailleurs, considérons ce qui se passe quand on augmente de $d(P)$ la concentration du photolyte. p molécules activées étant déjà

¹⁾ *E. C. Hatt*, loc. cit.

occupées, il en reste $(a-p)$ disponibles. Comme les $d(P)$ nouvelles molécules du photolyte trouvent à leur disposition un excès $(a-p)$ de molécules activées, on peut penser qu'elles vont réagir proportionnellement à cet excès, c'est-à-dire que

$$dp = \pi (a-p) d(P),$$

où π est la constante de la réaction. Il vient ensuite

$$\int \frac{dp}{a-p} = \pi \int d(P) \\ p = a(1 - e^{-\pi(P)}). \quad (22)$$

Il est vraisemblable que la fonction $f(P)$ qui nous manque pour compléter la formule (21) soit de la forme (22). Faute de pouvoir démontrer qu'il en est ainsi, contentons-nous de voir ce qui en résulterait. La formule (21) s'écrirait alors

$$p = \frac{a}{1 + \frac{\sigma}{1 - e^{-\pi(P)}}}. \quad (23)$$

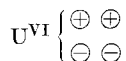
Cette formule s'adapte bien à la courbe expérimentale, comme le montre le tableau XX.

Tableau XX.
 $\pi = 0,01$; $\sigma = 0,93$.

$(P) \%$	0,5	2,5	5,0	12,5	25	50
p obs.	0,12	0,35	0,47	0,70	0,79	0,80
p calc.	0,08	0,31	0,47	0,70	0,79	0,80

C. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DU SULFATE D'URANYLE.

Les courbes de la figure 11 montrent que si on fait croître la concentration de l'ion uranyle, la vitesse de la photolyse augmente d'abord très rapidement, passe par un maximum et décroît. Ce fait rappelle la variation de la fluorescence avec la concentration de la substance fluorescente. On doit admettre que l'ion uranyle exerce une action désensibilisatrice; les ions polarisés



doivent être particulièrement sensibles aux chocs de seconde espèce.

D'une part, en vertu du processus (4), l'influence de la concentration de U^{VI} doit être symétrique à celle de la concentration de l'acide formique, et s'exprimer par la formule (23). D'autre part, l'action désensibilisatrice de U^{VI} peut s'exprimer par la formule (18). Nous aurons ainsi, en combinant ces deux facteurs,

$$v = \frac{a}{1 + \frac{\sigma}{1 - e^{-\alpha(U^{VI})}}} \cdot \frac{1}{1 + \beta(U^{VI})} \quad (24)$$

formule qui donne des courbes de la forme de celle qui est indiquée sur la figure (11) par une ligne pointillée, avec descente plus ou moins rapide suivant la valeur de β . Dans la partie décroissante de la courbe, le premier facteur, ayant atteint son maximum, est devenu une simple constante.

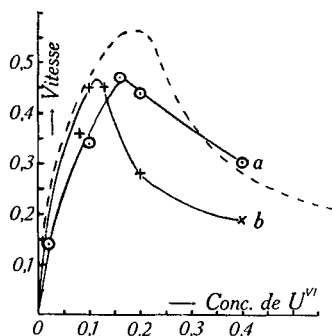


Fig. 11.

D. CONCENTRATION DE L'IODE LIBRE STATIONNAIRE EN FONCTION DE L'ÉCLAIREMENT.

Les courbes de la figure 8 montrent que si l'on fait croître l'intensité lumineuse L , la concentration de I_2 stationnaire croît de plus en plus lentement. Ces courbes obéissent à la formule proposée par *E. Baur*

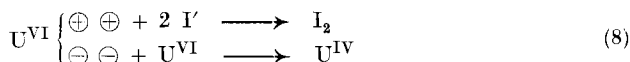
$$(I_2)_{\text{stationnaire}} = \frac{L}{a + b L}, \quad (11)$$

où a et b sont deux constantes. Voici (tableau XXI) les valeurs calculées en regard des valeurs observées.

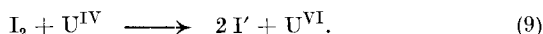
Tableau XXI.

Courbe 1. $a = 3400$; $b = 0,02$.				
Lux	170 000	360 000	660 000	890 000
$(I_2)_s$ observée	24,8	33,2	40,7	41,0
$(I_2)_s$ calculée	25,0	34,0	40,0	42,0
Courbe 2. $a = 3400$; $b = 0,0132$.				
Lux	170 000	360 000	660 000	900 000
$(I_2)_s$ observée	27,5	36 (?)	53	57
$(I_2)_s$ calculée	30	39,0	55,0	59,0

L'équation (11) avait été déduite par *Baur*¹⁾ en introduisant, pour la désensibilisation par I_2 , la formule (7) qui n'a pas été vérifiée. Voyons à quel résultat on arrive en exprimant la désensibilisation par la formule (13). Nous avons donc la photolyse



et la réaction thermique inverse



La vitesse de (8) s'écrit, en tenant compte de l'auto-désensibilisation par I_2 :

$$\frac{d(I_2)}{dt} = \frac{\lambda L}{a + b(I_2)} = \lambda L \left(1 - \frac{\alpha(I_2)}{1 + \beta(I_2)} \right)$$

en vertu de l'équivalence de (6) et (13), démontrée plus haut (a , b , α , β et λ sont des constantes).

D'autre part, la vitesse de (9) sera

$$-\frac{d(I_2)}{dt} = K \cdot (U^{IV})(I_2) = K(I_2)^2$$

puisque, d'après (8), U^{IV} et I_2 sont en quantités stoechiométriquement équivalentes. A l'équilibre, les vitesses des réactions (8) et (9) s'égalent, c'est-à-dire

$$K(I_2)^2 = \lambda L - \frac{\lambda L \cdot \alpha(I_2)}{1 + \beta(I_2)}$$

ou bien

$$\begin{aligned} K(I_2) &= \frac{\lambda L}{(I_2)} - \frac{\alpha \cdot \lambda L}{1 + \beta(I_2)} \\ \frac{\lambda L}{(I_2)} &= K(I_2) + \frac{\alpha \cdot \lambda L}{1 + \beta(I_2)} = \frac{K(I_2)[1 + \beta(I_2)] + \alpha \cdot \lambda L}{1 + \beta(I_2)} \\ (I_2) &= \frac{[1 + \beta(I_2)] \lambda L}{K(I_2)[1 + \beta(I_2)] + \alpha \lambda L} \end{aligned} \quad (25)$$

Comme (I_2) est petit et croît lentement, (25) peut s'écrire, en première approximation,

$$(I_2)_s = \frac{L}{a + b L} \quad (11)$$

a et b étant des constantes. On retrouve bien la même formule.

Résumé et conclusions.

Des recherches ont été faites sur la désensibilisation de la photolyse du formiate d'uranyle, pour trouver une relation entre la vitesse de la photolyse et la concentration du désensibilisateur. Les résultats obtenus permettent de tirer les conclusions suivantes:

¹⁾ *E. Baur*, *Helv.* **12**, 796 (1929).

1. La vitesse de la photolyse dépend des concentrations de l'acide formique et de l'ion uranyle.

2. La photolyse est désensibilisée puissamment par I' , Cl' , Fe^{++} , l'hydroquinone, $K_2Cr_2O_7$, $AgNO_3$, $NaNO_2$, KCN , $HgSO_4$, faiblement par $CuSO_4$, $Cr_2(SO_4)_3$, $NaNO_3$, KF , tandis que Na_3PO_4 , $NH_4COO \cdot CH_3$ et $MgSO_4$ sont sans influence. Les propriétés oxydo-réductrices des désensibilisateurs jouent un rôle important.

3. Quand on augmente la concentration du désensibilisateur, l'effet croît d'abord rapidement, puis de plus en plus lentement, de sorte que les premières traces sont relativement les plus actives. La vitesse v de la photolyse désensibilisée est donnée, en fonction de la vitesse v_0 de la photolyse non désensibilisée et de la concentration (D) du désensibilisateur, par la relation

$$v = \frac{v_0}{\alpha + \beta (D)},$$

où α et β sont des constantes. Cette équation est de même forme que celle qui a été proposée par *Baur* pour le cas de l'auto-désensibilisation et par *Bäckström* pour l'action anti-oxygène, et discutée théoriquement par *Christiansen*.

4. Il est donné de cette formule une déduction théorique générale. Le raisonnement suivi laisse prévoir que l'effet du désensibilisateur doit être d'autant plus grand que la concentration du photolyte est plus faible, ce que l'expérience a vérifié.

5. Dans le cas de la photolyse réversible de KI en présence de UO_2SO_4 , la concentration de I_2 stationnaire augmente de moins en moins avec l'intensité lumineuse, suivant la formule proposée par *Baur*

$$(I_2)_s = \frac{L}{a + b L},$$

où L est l'éclairement, tandis que a et b sont des constantes.

Ces recherches ont été proposées par M. le professeur *Emil Baur* et effectuées sous sa direction au laboratoire de Chimie-physique de l'Ecole polytechnique fédérale à Zurich. Je tiens à remercier ici M. le professeur *Baur* de ses conseils éclairés et de l'intérêt bienveillant avec lequel il a suivi ces travaux. J'adresse aussi mes remerciements au *Gouvernement de la Province de Québec, Canada*, qui m'a accordé une bourse d'étude pour recherches scientifiques.

Zurich, Laboratoire de Chimie-physique de l'Ecole polytechnique fédérale.

Note sur le dosage de l'ion uraneux en présence d'acide formique

par Cyrias Ouellet.

(13. VII. 31.)

Dans des recherches de photochimie, on a souvent besoin de doser rapidement de petites quantités d'ion uraneux, soit pour suivre une réaction, soit pour faire des mesures actinométriques.

Mais ce dosage présente des difficultés provenant de l'oxydation de U^{IV} à l'air et de la présence de substances étrangères. Dans des recherches sur la *photolyse du formiate d'uranyle*¹⁾, j'avais à doser de faibles quantités de U^{IV} en présence de U^{VI} et de beaucoup d'acide formique. Le titrage se fait avec $KMnO_4$ 0,01-n. Si l'on élimine d'abord l'acide formique, on perd du temps et on augmente les risques d'oxydation; si, par contre, on titre directement en présence de l'acide formique, on se heurte à d'autres difficultés. Cependant l'emploi d'un anti-oxygène a permis d'éviter l'oxydation par l'air et, par ailleurs, le titrage direct en présence d'acide formique s'est révélé satisfaisant moyennant certaines restrictions.

Les essais qui ont abouti à ces conclusions sont exposés dans ce qui suit.

I. ÉLIMINATION DE L'ACIDE FORMIQUE.

a) Principe de la méthode.

Dans la solution, provenant de la photolyse, U^{IV} se trouve en présence de U^{VI} , de H_2SO_4 2-n. et de $HCOOH$ 1-n. D'après E. C. Hatt²⁾ tout l'uranium contenu dans 10 cm³ de la solution photolysée est précipité par 100 cm³ de $NH_4COO \cdot CH_3$ 0,2-n. et 50 cm³ de Na_3PO_4 0,1-n. Le précipité, contenant tout l'uranium tant U^{IV} que U^{VI} , est débarrassé de l'acide formique par filtration et lavage deux fois avec 50 cm³ de $NH_4COO \cdot CH_3$ 0,2-n. Il est ensuite dissous et lavé trois fois avec 20 cm³ de H_2SO_4 1 : 5. Dans le filtrat contenant U^{IV} et U^{VI} , on titre U^{IV} avec $KMnO_4$ 0,01-n. Pour éviter l'oxydation de U^{IV} à l'air, Hatt exécutait toutes les opérations sous une atmosphère d'hydrogène; méthode encombrante et, au demeurant, peu sûre, puisqu'il faudrait en principe n'employer partout que des solutions exemptes d'oxygène dissous.

b) Protection de U^{IV} par un anti-oxygène.

Le fait que Pion Cl' désensibilise la photolyse du formiate d'uranyle m'a suggéré de l'essayer comme protecteur contre l'oxy-

¹⁾ C. Ouellet, Helv. **14**, 936 (1931).

²⁾ E. C. Hatt, Z. physikal. Ch. **92**, 513 (1918).

dation. Une même solution de U^{IV} , obtenue en réduisant le sulfate d'uranyle par le zinc, a été séparée en deux parties égales, à l'une desquelles une faible quantité de chlorure de potassium a été ajoutée. Les deux solutions ont été abandonnées à l'air libre et, de temps en temps, une prise de 10 cm³ était prélevée et titrée avec $KMnO_4$ 0,01-n. Les résultats consignés dans les tableaux I et II permettent de constater l'effet protecteur du chlorure de potassium.

Tableau I.

Heures	cm ³ $KMnO_4$ 0,01-n.	
	sans KCl	avec KCl
0,0	9,6	9,6
0,3	7,2	—
2,0	—	9,6
3,0	6,1	—
24,0	0,6	6,3
71,0	0,4	—
75,0	—	1,9

Tableau II.

Heures	cm ³ $KMnO_4$ 0,01-n.	
	sans KCl	avec KCl
0,1	21,0	22,0
1,0	19,6	—
1,3	—	21,9
24,0	13,7	20,1
30,0	11,0	20,3
47,0	8,6	—

On voit nettement que la quantité de U^{IV} présente dans la solution ne diminue que très lentement en présence de chlorure de potassium. Un dosage qui dure moins d'une heure peut se faire sans danger dans ces conditions.

Cependant, quand on emploie du chlorure de potassium dans l'analyse, l'ion Cl' est adsorbé par le précipité gélatineux et fausse ensuite le titrage, étant lui-même oxydé en chlore libre, tout comme dans le titrage du fer en solution chlorhydrique. La présence d'une grande quantité de sulfate manganeux empêche cette oxydation; mais alors, la coloration de Mn^{++} , se joignant à celle de U^{IV} , rend le virage difficile à saisir. Un moyen plus efficace consiste à déplacer par un ion de valence supérieure le Cl' adsorbé. Si on effectue le dernier lavage avec une solution contenant l'ion PO_4''' , on constate que Cl' ne vient plus gêner le titrage. Il est vrai que U^{IV} n'est alors plus protégé pendant la dissolution du précipité et la titration; mais ces dernières opérations peuvent se faire avec assez de rapidité pour qu'il n'en résulte aucun inconvénient.

En pratique, on peut opérer comme suit: on ajoute du chlorure de potassium à la concentration d'environ 0,01 mol. par litre aux solutions servant à la précipitation et aux premiers lavages, tandis qu'on ajoute environ la même quantité de phosphate trisodique à la solution d'acétate d'ammonium servant au dernier lavage.

Cette méthode a donné des résultats satisfaisants dans le cas de mesures faites sur la photolyse du formiate d'uranyle, lesquelles,

il est vrai, ne comportent pas une grande précision. L'étude de la méthode n'a pas été poussée plus loin; mais il est probable que, mise au point de façon systématique, elle pourrait aider à résoudre d'autres problèmes de chimie analytique.

II. TITRAGE DE U^{IV} EN PRÉSENCE DE L'ACIDE FORMIQUE.

A priori, il doit être possible de titrer directement U^{IV} en présence de l'acide formique, ce dernier n'étant oxydé que très lentement par le permanganate de potassium en solution acide à froid.

Des essais faits pour éprouver cette méthode ont révélé l'effet suivant: il y a oxydation induite d'une certaine quantité de l'acide formique et les résultats sont trop élevés. Appelons x le nombre de cm^3 de $KMnO_4$ 0,01-n. réduits par titrage de U^{IV} en présence de $HCOOH$ et y le nombre de cm^3 obtenus par titrage de la même quantité de U^{IV} , mais après élimination de $HCOOH$. La quantité z de $HCOOH$ oxydée par induction est

$$x - y = z$$

Les tableaux III et IV donnent les résultats obtenus en dosant U^{IV} simultanément par les deux méthodes dans des solutions éclairées durant les temps indiqués dans les premières colonnes.

Tableau III.

Solution éclairée: UO_2SO_4 0,1-n.;
 $HCOOH$ 0,2-n.; H_2SO_4 2-n.

Heures	x	y	$\frac{x}{y}$
6,7	1,6	1,4	1,15
14,2	2,6	2,2	1,18
17,0	3,1	2,7	1,15
23,2	4,2	3,6	1,17

Tableau IV.

Solution éclairée: UO_2SO_4 0,1-n.;
 $HCOOH$ 1-n.; H_2SO_4 2-n.

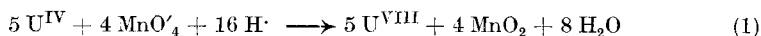
Heures	x	y	$\frac{x}{y}$
5,0	2,9	2,3	1,26
5,7	3,0	2,3	1,30
22,5	9,1	7,0	1,30
41,5	16,5	12,9	1,28
47,0	17,2	13,3	1,31

On voit que la quantité de l'acide formique oxydée est franchement proportionnelle à la quantité de U^{IV} présente et augmente légèrement avec la concentration de l'acide formique. En présence de U^{IV} seul, il ne se produit aucune oxydation par le permanganate¹⁾. Après avoir obtenu ces résultats, j'ai pris connaissance d'essais faits par *P. F. Büchi*²⁾, qui ont conduit aux mêmes conclusions. Cet auteur a trouvé en outre que la quantité de l'acide formique oxydée par induction augmente avec la concentration des ions H^+ et diminue avec celle du sulfate manganoux.

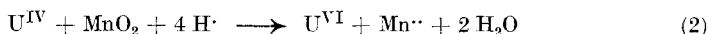
¹⁾ Les irrégularités dans la valeur de $\frac{x}{y}$ proviennent d'erreurs portant sur y et non sur x , comme on peut s'en rendre compte en traçant les courbes obtenues avec x et y en ordonnées et le temps en abscisses. La courbe de x est la plus régulière.

²⁾ *P. F. Büchi*, Z. physikal. Ch. **111**, 282 (1924).

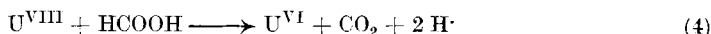
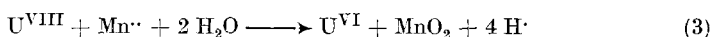
Tout indique que l'acide formique joue ici un rôle analogue à celui de l'ion Cl' dans le titrage de $\text{Fe}^{\cdot\cdot}$ par le permanganate. En admettant, par analogie avec ce dernier cas, la formation d'ions U^{VIII} correspondant à UO_4 et jouant le rôle de peroxyde intermédiaire, on aurait d'abord:



Le bioxyde de manganèse ainsi formé réagirait ensuite avec un autre ion U^{IV} suivant:



Quant à l'ion U^{VIII} , il se partagerait entre $\text{Mn}^{\cdot\cdot}$ et HCOOH en les oxydant tous deux:



ces deux derniers processus se faisant concurrence. On voit que les chances de la réaction (4) vis-à-vis de celles de (3) doivent augmenter avec la concentration de l'acide formique. Par contre, si on a un grand excès d'ions $\text{Mn}^{\cdot\cdot}$ dans la solution, la réaction (3) se fera presque seule. Enfin, une augmentation de la concentration des ions H^{\cdot} favorisera indirectement la réaction (4) en nuisant à sa concurrente (3). En effet, tandis que la concentration de H^{\cdot} n'influe pas sur la vitesse de (4), réaction irréversible, cette même concentration tend à limiter la vitesse de la réaction réversible (3) en favorisant le processus inverse.

Si l'on applique à la concurrence entre (3) et (4) la formule (17) démontrée dans mon travail sur la *désensibilisation de la photolyse du formiate d'uranyle*¹⁾ on aura, en négligeant la désactivation spontanée, l'expression suivante de la vitesse d'oxydation de l'acide formique:

$$-\frac{d(\text{HCOOH})}{dt} = -\frac{d(\text{U}^{\text{VIII}})}{dt} \cdot \frac{1}{1 + \frac{\mu (\text{Mn}^{\cdot\cdot})}{\varphi (\text{HCOOH})}}$$

μ et φ étant des constantes. Conformément au fait observé par Büchi, la quantité de l'acide formique oxydée tend vers un maximum à mesure qu'augmente la concentration de cette substance.

Revenons à la question posée au début. Peut-on, en pratique, titrer directement U^{IV} en présence de l'acide formique? Deux solutions se présentent:

a) Opérer en présence d'un grand excès d'ions $\text{Mn}^{\cdot\cdot}$ (MnSO_4). Les résultats sont alors théoriquement justes; mais, si l'on doit titrer avec du permanganate centième normal, le virage devient insaisissable.

¹⁾ Helv. **14**, 936 (1931).

b) Opérer simplement en présence de l'acide formique et appliquer une correction pour la quantité d'acide formique oxydée, à condition que les concentrations de HCOOH et H^\cdot soient constantes. Dans les cas fréquents où seules les *valeurs relatives* sont intéressantes, cette dernière alternative est tout indiquée, x étant proportionnel à y (voir tableaux III et IV). La durée du dosage se réduit alors à quelques instants.

RÉSUMÉ.

Des essais ont été faits sur le dosage de faibles quantités d'ion uraneux en présence d'acide formique et ont donné les résultats suivants:

I) L'emploi d'un anti-oxygène permet d'effectuer les manipulations à l'air libre sans danger d'oxydation pour U^{IV} .

II) Le titrage de U^{IV} directement en présence de l'acide formique est possible pourvu que l'on opère dans des conditions constantes et que l'on ne cherche que des valeurs relatives.

Zurich, Laboratoire de Chimie-physique de l'Ecole polytechnique fédérale.

Über die thermische Dissoziation gasförmiger Benzoësäure in Benzol und Kohlendioxyd

von Wolfgang Moser.

(13. VII. 31.)

A. Einleitung.

1. Über das einseitige Gleichgewicht.

Anlässlich einer Untersuchung über Eisen- und Chromnitrid¹⁾, bei welcher das letztere sich wie ein nur einseitig wirkender Katalysator zu betätigen schien, indem es die Zersetzung des Ammoniaks energisch förderte, für dessen Synthese aber wirkungslos blieb, hat *E. Baur* erstmals die Vermutung ausgesprochen, dass die Gültigkeit des *Guldberg'schen* Postulates möglicherweise nur eine beschränkte sein könnte. Bestimmter wird ein Gleiches zum Ausdruck gebracht in einer Arbeit von *A. Michael* und *H. Leupold*²⁾ „Zum Verlauf der intramolekularen Umlagerung bei Alkylbromiden und zur Frage der Ursache des Gleichgewichtszustandes bei umkehrbaren Reaktionen“, mit den Worten: „Die experimentell ermittelten

¹⁾ Z. physikal. Ch. **52**, 467 (1905).

²⁾ A. **379**, 284 (1911).

b) Opérer simplement en présence de l'acide formique et appliquer une correction pour la quantité d'acide formique oxydée, à condition que les concentrations de HCOOH et H^\cdot soient constantes. Dans les cas fréquents où seules les *valeurs relatives* sont intéressantes, cette dernière alternative est tout indiquée, x étant proportionnel à y (voir tableaux III et IV). La durée du dosage se réduit alors à quelques instants.

RÉSUMÉ.

Des essais ont été faits sur le dosage de faibles quantités d'ion uraneux en présence d'acide formique et ont donné les résultats suivants:

I) L'emploi d'un anti-oxygène permet d'effectuer les manipulations à l'air libre sans danger d'oxydation pour U^{IV} .

II) Le titrage de U^{IV} directement en présence de l'acide formique est possible pourvu que l'on opère dans des conditions constantes et que l'on ne cherche que des valeurs relatives.

Zurich, Laboratoire de Chimie-physique de l'Ecole polytechnique fédérale.

Über die thermische Dissoziation gasförmiger Benzoësäure in Benzol und Kohlendioxyd

von Wolfgang Moser.

(13. VII. 31.)

A. Einleitung.

1. Über das einseitige Gleichgewicht.

Anlässlich einer Untersuchung über Eisen- und Chromnitrid¹⁾, bei welcher das letztere sich wie ein nur einseitig wirkender Katalysator zu betätigen schien, indem es die Zersetzung des Ammoniaks energisch förderte, für dessen Synthese aber wirkungslos blieb, hat E. Baur erstmals die Vermutung ausgesprochen, dass die Gültigkeit des *Guldberg'schen* Postulates möglicherweise nur eine beschränkte sein könnte. Bestimmter wird ein Gleiches zum Ausdruck gebracht in einer Arbeit von A. Michael und H. Leupold²⁾ „Zum Verlauf der intramolekularen Umlagerung bei Alkylbromiden und zur Frage der Ursache des Gleichgewichtszustandes bei umkehrbaren Reaktionen“, mit den Worten: „Die experimentell ermittelten

¹⁾ Z. physikal. Ch. **52**, 467 (1905).

²⁾ A. **379**, 284 (1911).

Geschwindigkeitswerte stehen in direktem Widerspruch mit den nach der allgemeinen Anschauung vom dynamischen Gleichgewicht berechneten.“ — Seit 1916¹⁾ ist von *E. Baur* und seinen Schülern mehr systematisch nach weiteren Fällen gesucht worden. Was inzwischen erreicht wurde, ist von *E. Baur*²⁾ in einem Vortrag auf der Réunion internationale de Chimie Physique, Paris 1928, zusammengestellt worden.

Obwohl namentlich die Arbeiten von *G. Dienger*³⁾ und *O. Widmer*⁴⁾ anscheinend strengen Anforderungen an Beweiskraft genügen, besteht bei der Wichtigkeit der Frage ein dringendes Bedürfnis an weiteren, möglichst genau zu untersuchenden Beispielen. Auf Veranlassung von Herrn Prof. *E. Baur* machte ich vom Gesichtspunkt der Theorie des einseitigen Gleichgewichtes die thermische Dissoziation gasförmiger Benzoesäure in Benzol und Kohlendioxyd zum Gegenstand einer eingehenden kinetischen Untersuchung, über die nachfolgend berichtet wird.

2. Die thermische Dissoziation und die Synthese der Benzoesäure aus Benzol und Kohlendioxyd in der Literatur.

Über die pyrogene Dissoziation der Benzoesäure berichteten zuerst 1844 *Barreswil* und *Boudault*⁵⁾, dass ein Gemenge von 1 T. Benzoesäure und 5—6 T. grobgepulvertem Bimsstein bei der Destillation zerlegt wird in Benzol und Kohlendioxyd. Es bedarf keiner sehr hohen Temperatur. Wird dieselbe zu sehr gesteigert, so erhält man empyreumatische Produkte und Kohle. Das Kohlendioxyd enthält stets eine kleine Menge (ca. 2%) Kohlenoxyd, welches von einer sekundären Zersetzung herzurühren scheint. Einige Jahre später bestätigte *D'Arcet*⁶⁾, dass Benzoesäuredampf, der über rotglühendes Eisen geleitet wird, einen Zerfall in Benzol und Kohlendioxyd erleidet.

Ob die Zersetzung zu Ende geht oder nicht, kann aus diesen alten Angaben nicht entnommen werden; dagegen erfahren wir aus den Arbeiten von *P. Sabatier* und *A. Mailhe*⁷⁾, dass am Kupferkontakt bei 550° die Zerlegung in Benzol und Kohlendioxyd glatt zu Ende geht, ungestört durch Nebenreaktionen. Am Cadmiumkontakt wird die vollständige Zerlegung, frei von Nebenreaktionen, von denselben Untersuchern schon bei 450° beobachtet, während andere Kontakte (ThO_2 , Cr_2O_3 , Al_2O_3) nur unvollständige Zerlegung, also viel langsamere Reaktion, bewirken. Es gibt auch Kontakte (Li_2CO_3 , CaCO_3 , Ni, Fe, Fe_2O_3), welche die Zersetzung der Benzoesäure in andere Bahnen lenken; Bildung von Benzophenon, Wasserstoff, Methan, Diphenyl und Phenol wird festgestellt. Diese Reihe von Nebenprodukten wird noch erweitert durch Angaben von *H. Meyer* und *Alice Hofmann*⁸⁾, wonach bei der pyrogenen Zersetzung der Benzoesäure auch Benzaldehyd, Diphenyl und Diphenylcarbonsäure auftreten können.

¹⁾ Z. physikal. Ch. **91**, 75 (1916); **93**, 220 (1918).

²⁾ L'activation et la structure des molécules, Paris. Presses universitaires 1929, p. 173—185.

³⁾ Z. physikal. Ch. **136**, 93 (1928).

⁴⁾ Z. physikal. Ch. **140**, 161 (1929).

⁵⁾ J. pharm. et chim. [3] **5**, 266 (1844); s. auch A. **52**, 360 (1844).

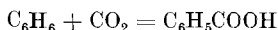
⁶⁾ Ann. chim. [2] **66**, 99 (1847).

⁷⁾ C. r. **159**, 217 (1914).

⁸⁾ M. **38**, 345, 351 (1917).

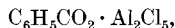
Nach diesen Erfahrungen war an eine unvollständige Zersetzung nur zu denken unterhalb 450° und bei höherem Druck. Eine in dieser Beziehung halbwegs ermutigende Angabe konnte einer neuen Untersuchung von *Lee R. Herndon* und *E. Emmet Reid*¹⁾ entnommen werden, wonach von 15 g Benzoesäure, im Hohlraum von 100 cm³ einer Chromstahlbombe 2 Std. auf 400° erhitzt, 12 g unzersezt blieben. Der Druck in der Bombe musste recht hoch gewesen sein. Allerdings war die Erhitzungsdauer viel zu kurz.

Dagegen schien es einen anderen Grund zu geben, der die Existenz eines analytisch fassbaren Gleichgewichtes bei passenden Drucken und mittleren Temperaturen erwarten liess. Dies ist die wohlbekannte Synthese der Benzoesäure aus Benzol und Kohlendioxyd bei niederen Temperaturen nach *Friedel* und *Crafts*²⁾. Die Synthese vollzieht sich nach der Beschreibung der Autoren, wenn trockenes Kohlendioxyd in siedendes Benzol eingeleitet wird bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. Gewöhnlich wird dieses als Katalysator betrachtet. Soweit dies richtig ist, lehrt der Versuch, dass bei der Arbeitstemperatur, etwa 80° C, das Gleichgewicht der Reaktion

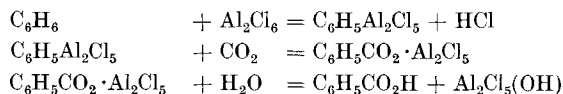


analytisch fassbar sein müsste.

Diese Schlussfolgerung wird nun allerdings dadurch eingeschränkt, dass, wie *C. Friedel* und *J. M. Crafts* ausdrücklich erwähnen, der Versuch so durchzuführen ist, dass das Aluminiumchlorid eine dauernde Veränderung erleidet, so dass es nicht streng als katalytisches Agens angesehen werden kann. Es entwickelt sich Salzsäuregas, das abgeführt wird; es bildet sich eine Verbindung, etwa von der Zusammensetzung



welche nachträglich zu zerlegen ist durch Wasser in freie Benzoesäure und ein basisches Aluminiumchlorid, nach dem folgenden, von *Friedel* und *Crafts* gegebenen Reaktionsschema:



In der Tat konnte ich bei Wiederholung des *Friedel*- und *Crafts*'schen Versuches bemerken, dass die Menge Benzoesäure, die man erhält, von der Menge des anwesenden Aluminiumchlorides abhängig ist.

Immerhin kann man erwarten, dass auch im abgeschlossenen System, also wenn der sich entwickelnde Chlorwasserstoff nicht abgeblasen wird, etwas Benzoesäure sich bilden würde. In diesem Sinne bedeutet der *Friedel*- und *Crafts*'sche Versuch dann doch, dass eine gewisse Beständigkeit der Benzoesäure gegenüber ihren Bestandteilen ($\text{C}_6\text{H}_6 + \text{CO}_2$) bei niederen Temperaturen anzunehmen sei.

Man konnte also mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit des Erfolges darauf ausgehen, solche Temperatur- und Druckbedingungen aufzusuchen, wo die Dissoziation der Benzoesäure zu einem messbaren Gleichgewicht führen würde.

Diese Erwartung liess sich zahlenmässig genauer festlegen, indem die vorliegende Reaktion der thermodynamischen Theorie der chemischen Gleichgewichte unterworfen wurde. Dies wird im nächsten Abschnitt erörtert.

¹⁾ Am. Soc. **50**, 3066—3073 (1928).

²⁾ Ann. chim. [6] **14**, 441 (1888).

3. Thermodynamische Berechnung der Dissoziation der Benzoesäure.

Wir berechnen die Wärmetönung der Dissoziation der Benzoesäure im Gas für gewöhnliche Temperatur, hierauf den Temperaturgang dieser Wärmetönung mit Hilfe der Wärmekapazitäten der Reaktionsteilnehmer. Sodann berechnen wir nach *Nernst* den Dissoziationsdruck im heterogenen System für tiefe Temperatur, berechnen daraus die Gleichgewichtskonstante im Gas für dieselbe Temperatur, setzen den gewonnenen Wert und die vorhin bestimmte Wärmetönung in die *Van't Hoff'sche* Gleichung ein und rechnen auf 400° C um. Hieraus ergibt sich der für gegebene Drucke zu erwartende Dissoziationsgrad.

1. Bildungswärme der Benzoesäure. —

a) heterogen:

Benzol (flüssig) + CO₂ = Benzoesäure (fest) + Q_p (heterogen).

Mit den Daten:

Verbrennungswärme Benzol (flüssig, konst. Vol.) = 782 500 cal (*Barker*, 1925)

Verbrennungswärme Benzoesäure (fest, konst. Vol.) = 771 700 cal

(Physik. Techn. Reichsanst.)

ergibt sich:

Benzol (flüssig) + CO₂ $\xrightarrow{273^\circ \text{ abs.}}$ Benzoesäure (fest) + 10 800 cal (Konst. Vol.)
oder:

Benzol (fl.) + CO₂ $\xrightarrow{273^\circ \text{ abs.}}$ Benzoesäure (fest) + 11 340 cal (Konst. Druck)
Q_p (heterogen) $\xrightarrow{273^\circ \text{ abs.}}$ + 11 340 cal.

b) homogen:

Mit den Daten:

Verdampfungswärme Benzol (flüssig, konst. Druck) bei 273° abs.
= 8260 cal (*Th. Young*)

Verdampfungswärme Benzoesäure (fest, konst. Druck) bei 273° abs.
= 4409 × 4,751 = 20 500 cal,

gerechnet mit der Gleichung:

$$\log P_{\text{mm}} = 11,965 - \frac{4409}{T}$$

für die Dampfspannung der festen Benzoesäure (nach *S. Klosky*, *L. P. L. Woo*,
*R. J. Flanigan*¹⁾)

erhält man:

Benzol (Gas) + CO₂ = 273° abs. (Benzoesäure (Gas) — 900 cal.

Q_p (homogen) $\xrightarrow{273^\circ \text{ abs.}}$ — 900 cal.

2. Berechnung der Molarwärme von Benzol (Gas), Benzoesäure (Gas) und CO₂.

a) Benzol (Gas)

Mit den Daten:

C_p (wahr) = 21,8 cal bei 20° C (*Déjardin*)

C_p (wahr) = 25,8 cal bei 100° C (*Déjardin*)

C_p (wahr) = 38,9 cal bei 350° C (*Thibaut*)

¹⁾ Am. Soc. **49**, 1280—84 (1927).

erhält man (graphisch):

$$C_p \text{ (wahr)} = 20,8 + \alpha t = 20,8 + 0,0517 t \text{ (}^\circ \text{C)}.$$

$$C_p \text{ (wahr)} = 20,8 + 0,0517 (T - 273)$$

$$C_p \text{ (wahr)} = 6,7 + 0,0517 T \text{ (bei } T^0 \text{ abs.)}$$

$$C_p \text{ (mittel)} = 6,7 + 0,0259 T \text{ (zwischen } 0^0 \text{ und } T^0 \text{ abs.)}$$

b) Benzoessäure (Gas).

Für die spezifische Wärme von Benzoessäure (Gas) bestehen keine Messungen. Wir sind gezwungen, die spezifische Wärme zu schätzen und für deren Temperaturgang eine Annahme zu machen. Die spezifische Wärme hochatomiger Gase steigt ungefähr proportional der Anzahl der Atome in der Molekel. Nun wird angegeben¹⁾ für Äthylacetat ($C_4H_8O_2$ mit 14 Atomen): C_p (mittel zwischen 115^0 und 219^0 C) = 35,3 cal. Hieraus berechnen wir für Benzoessäure ($C_7H_6O_2$ mit 15 Atomen)

$$C_p \text{ (mittel zwischen } 110^0 \text{ und } 220^0 \text{ C)} = 35,3 + \frac{35,3}{14} = 37,8 \text{ cal (für Benzoessäure-Gas).}$$

Nun wollen wir annehmen, dass der Temperaturkoeffizient des Benzolgas ($\alpha = 0,0259$) gleich demjenigen des Benzoessäuregas sei, sodass gelten soll für die Wärmeaufnahme (w):

$$W_{0-t_2} = \alpha t_2 + 0,0259 t_2^2$$

$$W_{0-t_1} = \alpha t_1 + 0,0259 t_1^2$$

$$W_{t_1-t_2} = \alpha (t_2 - t_1) + 0,0259 (t_2^2 - t_1^2)$$

somit:

$$C_p \text{ (mittel)} = \alpha + 0,0259 \frac{t_2^2 - t_1^2}{t_2 - t_1} \text{ (zwischen } t_1 \text{ und } t_2)$$

$$37,8 = \alpha + 0,0259 (220 + 110)$$

$$29,2 = \alpha$$

$$C_p \text{ (wahr)} = 29,2 + 0,0517 t$$

$$C_p \text{ (wahr)} = 29,2 + 0,0517 (T - 273)$$

$$C_p \text{ (wahr)} = 15,1 + 0,0517 T \text{ (bei } T^0 \text{ abs.)}$$

$$C_p \text{ (mittel)} = 15,1 + 0,0259 T \text{ (zwischen } 0^0 \text{ und } T^0 \text{ abs.)}$$

c) Kohlendioxyd.

$$C_p \text{ (mittel)} = 7,26 + 2,6 \times 10^{-3} T \text{ (zwischen } 0^0 \text{ und } T^0 \text{ abs. nach Langen}^2).$$

3. Es wird berechnet der Temperaturgang von Q_p (homogen).

Der Kirchhoffsche Kreisprozess liefert (C = Molarwärmen):

$$\frac{dQ}{dT} = C = C_3 - (C_2 + C_1)$$

$$C = 15,1 + 0,0259 T - (7,26 + 0,0026 T + 6,70 + 0,0259 T)$$

$$= 1,14 - 0,0026 T$$

$$dQ = 1,14 dT - 0,0013 dT^2$$

$$Q_T = Q_0 + 1,14 T - 0,0013 T^2$$

$$900 = Q_0 + 1,14 \times 273 - 0,0013 \times 273^2$$

$$Q_T = 685 + 1,14 T - 0,0013 T^2 \text{ (bei konst. Druck)}$$

Dies ist die Exothermie des Benzoessäure-Zerfalls im Gas.

¹⁾ Haber: Thermodynamik techn. Gasreaktionen. München 1905. S. 199.

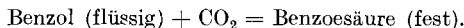
²⁾ Haber: Thermodynamik techn. Gasreaktionen. München 1905. S. 145.

4. Wir wollen nun nach *Nernst* mittels dessen wohlbekannter Näherungsgleichung den CO_2 -Dissoziationsdruck des Benzoesäurezerfalls im heterogenen System ausrechnen. Wir wählen die Temperatur des siedenden Benzols, 353° abs., um den Wert, der für die Bedingungen des *Friedel-Crafts*'schen Versuches gelten würde, zu bekommen. Auch wollen wir vermeiden, die Dampfspannungskurve von *S. Klosky*, *L. P. L. Woo*, *R. J. Flanigan* weiter als nötig zu extrapolieren.

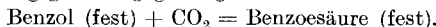
Man pflegt in die *Nernst*'sche Näherungsgleichung die Wärmetönung für 0°C einzusetzen. In Betracht kommt also der oben berechnete Wert

$$Q_p \text{ (heterogen) } \frac{273^\circ \text{ abs.}}{\dots} + 11340 \text{ cal}$$

für die Umsetzung:



Allein die Näherungsgleichung gilt eigentlich für die feste Reaktion:



Für diese Umsetzung ergibt sich mit der molaren Schmelzwärme des Benzols (= 2440 cal) die Wärmetönung

$$Q_p \text{ (fest) } \frac{273^\circ \text{ abs.}}{\dots} + 8900 \text{ cal.}$$

Nun macht man aber die Erfahrung, dass bei den Dissoziationen organischer Carbonsäuren die nach der einfachen *Nernst*'schen Näherungsgleichung gerechneten Zersetzungsdrucke leicht um einige Zehnerpotenzen zu hoch ausfallen¹⁾. Unter diesen Umständen kommt man vielleicht mit Q_p (heterogen) der Wahrheit näher als mit Q_p (fest). Wir wollen daher die Umrechnung auf p_{CO_2} (bei 353° abs.) sowohl mit der einen, wie mit der anderen Wärmetönung vornehmen.

Wir erhalten:

$$\log p_{\text{CO}_2} = - \frac{11340}{4,57 \cdot 353} + 1,75 \log 353 + 3,2 = 0,631$$

$p_{\text{CO}_2} = 4,28 \text{ Atm.}$ (bei 353° abs. über Benzol, fl., und Benzoesäure, fest).

oder:

$$\log p_{\text{CO}_2} = - \frac{8900}{4,57 \cdot 353} + 1,75 \log 353 + 3,2 = 2,15$$

$p_{\text{CO}_2} = 141 \text{ Atm.}$ (bei 353° abs. über Benzol, fest, und Benzoesäure, fest).

5. Nun können wir den letzten Schritt tun und die Gleichgewichtskonstante

$$K_p = \frac{p_{\text{Benzol}} \times p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{Benzoesäure}}}$$

in der Gasphase bei 353° abs. auswerten, indem wir einsetzen:

$p_{\text{Benzol}} = 1 \text{ Atm.}$ (353° abs. = Siedepunkt des flüssigen Benzols).

$p_{\text{Benzoesäure}} = 3,93 \times 10^{-4} \text{ Atm.}$ (353° abs. nach *Klosky*, *Woo*, *Flanigan*).

Wir erhalten:

$$K_p \text{ (nieder) } = 1,09 \times 10^4 \text{ (bei } 353^\circ \text{ abs.)}$$

$$K_p \text{ (hoch) } = 3,59 \times 10^5 \text{ (bei } 353^\circ \text{ abs.)}$$

¹⁾ Vergl. *O. Widmer*, Bildung und Zerfall der Gallussäure usw., *Z. physikal. Ch.* **140**, 161 (1929). p_{CO_2} über Gallussäure gerechnet: $103,74 \text{ Atm.}$; gefunden $K_G \times 51 \text{ Atm.}$, wobei $K_G < 1$.

Durch Einsetzen in die *Van't Hoff'sche* Gleichung:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = - \frac{Q_p \text{ (homogen)}}{RT^2}$$

erhalten wir:

$$\text{(nieder): } \log K_p = \frac{685}{4,57 T} - \frac{1,14}{1,98} \log T + \frac{0,0013}{4,57} T + 4,97922$$

$$\text{(hoch): } \log K_p = \frac{685}{4,57 T} - \frac{1,14}{1,98} \log T + \frac{0,0013}{4,57} T + 6,49700$$

Für 673° abs. wird:

$$K_p \text{ (nieder)} = 5\,823$$

$$K_p \text{ (hoch)} = 191\,836$$

6. Mit dem niederen K_p berechnen wir den Dissoziationsgrad für 673° abs. und einen Gesamtdruck $P = 10$ Atm. nach der Formel:

$$K_p = P \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2}$$

zu $\alpha = 0,99915$. Mit dem hohen K_p käme $\alpha = 0,9999\dots$

Die Berechnung führt also zu einem Dissoziationsgrad, der ausserhalb der Grenze der Bestimmbarkeit liegt. Es war aber immerhin möglich, dass die Unsicherheit der Annahmen auch ein günstigeres Ergebnis zulassen würde. Mit dieser Hoffnung konnten die Versuche in Gang gesetzt werden. Leider hat sich gezeigt, dass die Rechnung der Wahrheit entspricht.

Der Gang der vorstehenden Berechnung ist mir von Herrn Prof. *Baur* angegeben worden.

B. Apparatur.

1. Die elektrischen Öfen.

a) Der Ofen zur Druckmessung besteht aus einem Stahlrohr (68×70 mm, 34 cm lang), welches aussen die Heizwicklung trägt, deren Windungen gegen die Enden hin etwas dichter gelegt sind. Im Innern des Stahlrohres befindet sich eine verschiebbare Eisenschiene mit einem durchbohrten Stahlklotz zur Aufnahme von Reaktionsgefäss und Manometer, ferner, der Rohrwand eng anliegend, das hohlzylindrisch ausgebildete, geschweisste Thermoregulatorgefäss. Die Schiene wird während der Dauer eines Versuches aussen festgeschraubt. Der Heizkörper ist beidseitig durch mit Asbest gedichtete Stahldeckel verschlossen, von denen der eine ein Loch für das Thermoelement, der andere einen Schlitz für den Manometerzeiger hat, und liegt in einer mit Magnesia ausgestopften vierkantigen Eisenblechhülle ($15 \times 15 \times 36$).

b) Der Serien-Ofen. Zur analytischen Verfolgung der pyrogenen Dissoziation wurde ein Ofen verwendet, der 5 Reaktionsgefässe gleichzeitig aufnehmen konnte. In einen massiven Stahlzylinder von 12 cm Durchmesser und 20 cm Länge wurden 6 kreisförmig angeordnete Löcher, deren eines zur Aufnahme des eisernen Thermoregulatorgefässes dient, von 30 mm Durchmesser und 18 cm Tiefe gebohrt. Eine kleinere Bohrung ermöglicht die Temperaturmessung. Auf diesen Stahlkörper wurde beidseitig ein 15 cm langes Stahlrohr von 10 mm Wandstärke gepresst. Jeder dieser drei Teile erhielt nach Anbringung der nötigen Isolation eine besondere Heizwicklung aus 1 mm starkem asbestumspannenem Nickelindraht. Das Ganze war in einem mit Diatomitsteinen ausgefütterten und mit Diatomitgries gefüllten Gehäuse aus Eisenblech untergebracht ($25 \times 25 \times 50$ cm). Auf der einen Seite wurde das Stahlrohr mit Asbestwolle ausgestopft und durch einen aufgeschraubten Eisendeckel verschlossen; auf der andern Seite wurde der Deckel

zu einem dicht schliessenden, 15 cm langen Asbeststopfen ausgebildet. Dieser Ofen bewährte sich ausgezeichnet. Bei einer maximalen Schwankung von $\pm 1,5^\circ$ (bei 300° bis 500°) konnte durch geeignete Mehrbelastung der beiden gleichhohigen parallelgeschalteten Endenwicklungen eine absolut gleichmässige Erwärmung des ganzen mittleren Stahlkörpers erzielt werden. —

2. Die Thermoregulatoren.

Infolge der hohen Versuchstemperaturen (300° bis 500°) konnten für die elektrischen Öfen keine gewöhnlichen Quecksilber-Thermoregulatoren verwendet werden. Von den in der Literatur für hohe Temperaturen beschriebenen seien hier zwei erwähnt:

- a) der Regulator von *A. H. W. Aten*¹⁾ und
- b) der Thermoregulator für elektrische Widerstandsöfen von *M. Bodenstein* und *F. Kranendieck*²⁾.

Beide sind ziemlich kompliziert und erfordern eine Menge Material. Ich versuchte es zuerst mit einer Vereinfachung des von *Bodenstein*, sowie des von *Aten* beschriebenen Apparates und baute dann einen neuen, äusserst einfachen, ja fast primitiven Thermoregulator, der aber alle Anforderungen erfüllte, indem er die Temperaturschwankungen bei beiden Öfen auf $\pm 1,5^\circ$ herabsetzte. Er beruht auf dem gleichen Prinzip wie die beiden vorher genannten, indem ein gasdicht eingeschlossenes Stickstoffvolumen bei jeder Temperaturänderung einen Quecksilberfaden in einer Kapillare verschiebt und dadurch den Kontakt, der das Relais betätigt, schliesst oder öffnet. Er besteht nur aus einem ca. 1 m langen 2 mm Kapillarrohr, versehen mit den beiden eingeschmolzenen Platinkontakten, einem Zwei- und einem Dreiweghahn, wie Fig. 1 zeigt. Ein Hauptvorteil, abgesehen von der Einfachheit der Bauart, besteht darin, dass die den Relaisstromkreis öffnende und

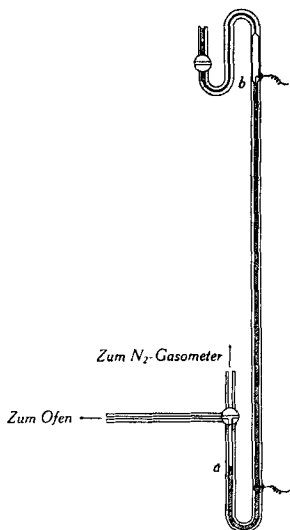


Fig. 1.

Die Höhe a—b entspricht dem mittleren Barometerstand.

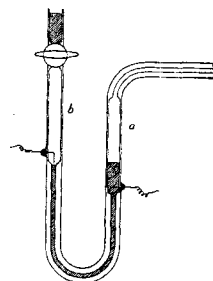


Fig. 2.

schliessende Kontaktstelle im Vakuum liegt, wodurch eine Verschmierung der Quecksilberoberfläche verhindert wird. Dem gleichen Zwecke dient die feine Thermometer-

¹⁾ Z. physikal. Ch. **78**, 13 (1912).

²⁾ Z. El. Ch. **18**, 417 (1912).

kapillare. Wenn man nämlich nach dem Füllen mit Quecksilber, das am besten unter Vakuum und unter Neigen des Apparates vorgenommen wird, den Regulator ziemlich rasch aufrichtet, so reisst der Quecksilberfaden am untern Ende der Kapillare ab, sodass die Barometer-Leere beidseitig an Quecksilber grenzt. Dies verhütet, dass, auch bei etwas erhöhter Zimmertemperatur, Fettbestandteile vom obern Hahn in die Luftleere und auf die Kontaktstelle des Quecksilbers gelangen. —

Die Inbetriebsetzung ist einfach; die Länge der Quecksilbersäule wird mit Hilfe des Stickstoff-Gasometers ohne weiteres dem momentanen Barometerstand angepasst. Einen Nachteil könnte man darin erblicken, dass die Quecksilbersäule als Thermometer funktioniert und durch ihre Schwankungen die Konstanz der Ofentemperatur ungünstig beeinflusst. Bei einigermaßen gleichmässiger Zimmertemperatur ist dies jedoch nicht der Fall. Zwei solcher Regulatoren waren wochenlang in Betrieb, ohne dass sich irgend eine Störung gezeigt hätte.

Einer Anregung von Herrn Dr. *Max Brunner* folgend, wurde noch ein anderer Regulator konstruiert, der ebenfalls sehr gut arbeitete. (Siehe Fig. 2.) Bemerkenswert ist neben der gedungenen Form vor allem folgendes: Der mit luftfreiem Stickstoff gefüllte, eigentlich schädliche Raum a, der jedoch durch den inhaltsgleichen Raum b kompensiert wird, verhindert ein Zurücksteigen von Quecksilber in den Reaktionsofen, was sonst beim Ausbleiben des Heizstromes vorkommt und recht unangenehme Folgen hat.

3. Die Relais.

Die Thermoregulatoren üben ihre Funktion in Verbindung mit Relais aus, die bei jeder Bewegung einen regelbaren Teil des Heizstromes aus- oder einschalten. Von den zwei verwendeten Arten war die eine nach dem gewöhnlichen Schaukelprinzip konstruiert, wobei als Kontaktstellen geschliffene Kohlenklötze verwendet wurden. Die andere soll im folgenden beschrieben werden. Als Grundlage diente der von *G. Frederick Smith* und *C. E. Hollister*¹⁾ beschriebene Apparat, der von mir wegen gelegentlicher Störungen etwas verbessert wurde (Fig. 3).

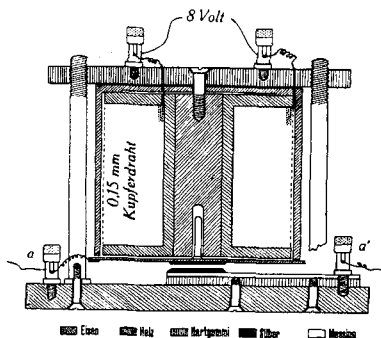


Fig. 3.

Die Heizstromanschlüsse a und a' sind in Wirklichkeit um 90° verschoben.

Grundsätzlich geändert sind nur die Stromanschlüsse, und zwar aus folgendem Grunde: Auch bei ziemlich plangeschliffenen Silberplättchen kann es gelegentlich vorkommen — es war dies auch tatsächlich mehrmals der Fall —, dass das herabfallende Verbindungsstück infolge des zur Bewegung nötigen Spielraumes in etwas geneigte Lage gerät, also bloss einseitig berührt, sodass der erwünschte Kontakt ausbleibt. Durch Verlegung des einen Pols an den beweglichen Teil des Relais gelang es, dies ganz zu verhindern.

¹⁾ Ind. Eng. Chem. **16**, 1162 (1924).

4. Temperaturmessung.

Zur genauen Ermittlung der Ofentemperatur und ihrer Schwankungen diente ein geeichtes Edelmetall-Thermoelement „mit hoher Thermokraft“ No. 32/40 der Firma *Heraeus* in Verbindung mit einem Kompensations-Stöpselwiderstand nach *Wilsmore*¹⁾. Zwischen die beiden kleinsten Einheiten schaltete ich noch eine Messwalze, die in 10 Windungen 3 m Manganindraht trug, bei einem Gesamtwiderstand von 1,6556 Ohm. Die kalten Lötstellen des Thermoelementes befanden sich in einem zylindrischen Aluminiumklotz von 12 cm Durchmesser und 15 cm Höhe, dessen Temperatur durch Regulator und Relais immer auf $20^{\circ} \pm 0,1^{\circ}$ C gehalten wurde. An den Kompensations-Stöpselwiderstand von insgesamt 201,6556 Ohm war dauernd eine Batterie von 3 parallelschalteten Akkumulatoren angeschlossen, die infolge ihrer grossen Kapazität nur alle 3 Monate geladen werden mussten und im Verlaufe einer Messung keinen wahrnehmbaren Spannungsabfall zeigte. Mit Hilfe eines Normalelementes und eines geeigneten Manganin-Widerstandes wurde vor jeder Messung die Batteriespannung genau auf 2,016556 Volt gestellt, was die Berechnung ganz wesentlich vereinfacht, indem nun 1 Millivolt Spannungsabfall einem Widerstand von 0,1 Ohm gegenübersteht. Da nun einerseits 1 MV ca. 20° C entspricht, andererseits aber das Galvanometer auf eine Verschiebung der Messwalze um $1/1000$ ($= 0,0016556 \Omega = 0,016556$ MV oder ziemlich genau $\frac{1}{3}$ Grad C) noch deutlich reagiert, so lässt sich jede Temperatur mit hinreichender Genauigkeit bestimmen.

Für alle übrigen Temperaturmessungen wurden geeichte Normalthermometer verwendet.

5. Druckmessung.

Trotzdem es heutzutage keine Schwierigkeiten bietet, Drucke von 10^{-6} mm bis zu einigen Hundert Atmosphären ziemlich exakt zu messen, ist es doch nicht so einfach, Gas-Drucke von einigen Atmosphären bei Temperaturen von etlichen Hundert Grad in Gegenwart von leicht kondensierbaren, d. h. hochsiedenden Stoffen genau zu messen. Man muss zu Manometern aus Glas oder Quarz greifen, und diese auf Reaktionstemperatur halten. Dass in diesem Falle, besonders bei Verwendung von Glasgeräten, die oberen Grenzen für Druck und Temperatur sehr bald erreicht sind, ist leicht verständlich. Nach *M. Bodenstein*²⁾ können die Glas-Manometer sowohl für direkte Ablesung oder als Null-Instrument gebraucht werden. Wegen der ziemlich bedeutenden Drucke, die ich anwenden wollte, entschied ich mich für die erstgenannte Art der Ablesung. Ich verwendete Manometer aus Jenaerglas in Form einer flachen Spirale von ca. 3 Windungen und einem äusseren Durchmesser von ungefähr 5 cm, durch ein kurzes Rohrstück direkt mit dem dickwandigen Reaktionsgefäss verbunden. Die Befestigungsweise, sowie die Art der Spiegelablesung sind aus Fig. 4 ersichtlich. Bei jeder Bewegung des Zeigers in horizontaler Richtung dreht

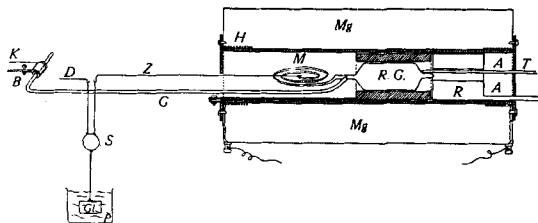


Fig. 4.

A = Asbest; B = aufgeschlitztes Bleirohr; D = starrer Draht; G = Glasstab; Gl = Glimmerblättchen; H = Heizwicklung; K = Klammer; M = Manometer; Mg = Magnesia; P = Paraffinöl zur Bremsung; R = Thermo-Regulatorgefäss; R. G. = Reaktionsgefäss; S = Spiegel; T = Thermoelement; Z = bewegl. Zeiger.

¹⁾ Siehe *Kurt Arndt*: Handbuch d. physikal.-chem. Technik. S. 679 (1925).

²⁾ Siehe z. B. Z. El. Ch. **15**, 244 (1909); **16**, 961 (1910).

sich der Spiegel und zwar umso mehr, je geringer die Distanz der beiden Aufhängepunkte ist. Auf diese Weise ist es möglich, die Empfindlichkeit ein und desselben Manometers nach beiden Richtungen zu variieren und so dem jeweiligen Druckbereich anzupassen. Der Spiegel wirft den Lichtstrahl, der, von einer punktförmigen Lichtquelle ausgehend, durch eine Linse zu ihm gelangt, auf eine im Brennpunkt dieser Linse stehende Millimeter-skala, die in Form eines Kreisbogens ausgebildet ist, mit dem Spiegel als Zentrum. Auf dieser Skala erscheint das Bild der Lichtquelle als heller scharfer Punkt von ca. 0,5 mm Durchmesser, dessen Lage mit Hilfe eines Fernrohres leicht auf 0,5 mm ermittelt werden kann, was in meinem Falle bei mittlerer Empfindlichkeit ungefähr 3—4 mm Hg entspricht. Die Manometer wurden bei der Versuchstemperatur von Vakuum bis zum Drucke von 12 Atmosphären geeicht durch Vergleich mit einem Quecksilbermanometer. Dieses bestand aus einer gasgefüllten, durch einen Hg-Tropfen von 40 mm Länge verschlossenen Kapillare von ca. 1 mm Lumen, die in ihrer ganzen Länge ausgemessen worden war.

6. Die Reaktionsgefäße und Reagenzien.

Für Reaktionsdrucke bis zu 20 Atmosphären verwendete ich zylindrische Gefäße aus Jenaer Gerätéglass von ca. 50 cm³ Inhalt und ungefähr 28 mm äusserem Durchmesser, beidseitig in ein 6 mm weites Rohr auslaufend. Für die Höchstdrucke bis zu 40 Atm. kamen ebensolche Gefäße aus dickwandigen Supremax-Verbrennungsröhren zur Verwendung. Alle diese Reaktionsgefäße wurden vor der Beschickung immer in genau derselben Weise vorbehandelt. Eine absolute Notwendigkeit, um einigermaßen reproduzierbare Werte zu erhalten, was nach Ausführungen *Bodensteins*¹⁾ vielfach auch dann noch nicht gelingt. Das Gefäß wird einseitig zugeschmolzen, durch Ausmessen sein Volumen auf 0,5 cm³ (= 1%) genau bestimmt und dann bis zum völligen Verschwinden aller wahrnehmbaren Fremdkörper, mindestens aber 50 Std. mit rauchender Salpetersäure stehen gelassen. Hierauf wird es unter Vermeidung von Schlauchverbindungen 20—30 Min. ausgedämpft, mit reinem destilliertem Wasser gefüllt und bis zur weiteren Verwendung beiseite gestellt. Direkt vor der Beschickung werden die Gefäße genau 15 Min. bei 400° C im Vakuum getrocknet, nach dem Füllen mit einer *Pfeiffer*'schen Ölpumpe auf 0,02 mm evakuiert und zugeschmolzen. In diesem Zustande gelangen sie dann direkt in den auf die gewünschte Temperatur angeheizten und einregulierten Ofen.

Die wichtigsten der verwendeten Reagenzien sind kurz folgende:

Benzoesäure (*Merck's* Präparate von bestimmter Verbrennungswärme), 6325 cal. pro g, im Exsikkator über Calciumchlorid aufbewahrt.

Benzol, thiophen- und wasserfrei, für Molekulargewichtsbestimmungen (*Kahlbaum*).

Aluminium-Pulver (*Kahlbaum*).

Eisen-Pulver reduziert (*Kahlbaum*).

Kupfer-Pulver reduziert extrafein (*Kahlbaum*).

Die beiden letzten wurden vor dem Gebrauch noch einmal sorgfältig reduziert und portionenweise in Glasröhrchen eingeschmolzen aufbewahrt.

Zink-Pulver f. analyt. Zwecke (*Kahlbaum*).

Cadmium-Pulver.

7. Die Analyse.

Die Analyse der Serienversuche zerfällt in zwei Teile: a) Gasanalyse, b) Titration.

a) Meine Apparat zur Gasanalyse, wie sie in Fig. 5 dargestellt ist, war der von Herrn Dr. *M. Brunner* erstmals verwendeten nachgebildet. Sie gestattet trotz ihrer Einfachheit sehr genaues Arbeiten, vor allem, wenn man Quecksilber als Sperrflüssigkeit verwendet. Um die Messungen trotz der stark variierenden Gasmengen immer mit ungefähr gleicher Genauigkeit durchführen zu können, benutzte ich drei gleichartige Büretten

¹⁾ Z. El. Ch. 35, 535 (1929).

von 20, 100 und 300 cm³ Inhalt, die ich vorher durch Auswägen mit Quecksilber geeicht hatte. Die Gasanalyse nimmt folgenden Gang:

Das Reaktionsgefäß, dessen Inhalt untersucht werden soll, wird — bei Erwartung grossen Überdruckes nach vorangegangener scharfer Kühlung durch flüssige Luft und Ablassen eines Teiles des Gases in die Bürette — in der aus Fig. 5 ersichtlichen Weise mit Kühlmantel umgeben und nach dem Füllen der Schlauchverbindung mit Quecksilber mit der Bürette verbunden. Hierauf wird das Gefäß zur Kondensation des Benzols mit Eis-Kochsalz-Mischung auf ca. -20° gekühlt, nach 5 Min. die untere Spitze abgebrochen und der gasförmige Inhalt durch Quecksilber langsam in die Bürette verdrängt. Da Benzol auch bei dieser Temperatur noch einen merkbaren Dampfdruck besitzt, muss bei den spätern Berechnungen eine entsprechende Korrektur angebracht werden. Nach 10 Min. wird unter gleichzeitiger Notierung von Temperatur und Barometerstand das Volumen abgelesen, und das Gas in das mit der entsprechenden Absorptionsflüssigkeit¹⁾, die man am besten in der auf Fig. 5 angedeuteten Weise mit einer Pipette einführt, gefüllte Gefäß hinübergespreßt, bis Quecksilber nachfließt, worauf es unter gelegentlichem Schütteln ungefähr 15 Min. dort belassen wird. Beim Zurückführen des Restgases in die Bürette lässt man die Absorptionsflüssigkeit nur bis zum Punkte a nachsteigen und verdrängt den Rest durch Quecksilber. Nun wird, ohne irgendeine Verbindung zu lösen, das Absorptionsgefäß entleert, mit Wasser und Alkohol gespült, durch Vakuum getrocknet und wieder mit Quecksilber gefüllt, alles Operationen, die sich bei einiger Übung sehr rasch ausführen lassen.

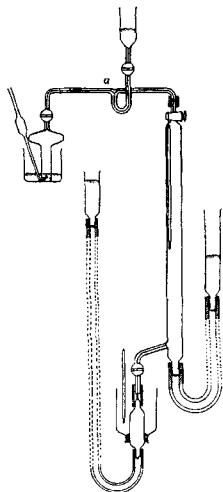


Fig. 5.

b) Zur Bestimmung der unzersetzten Benzoesäure wurde das Reaktionsgefäß nach dem Entleeren mit gleichen Teilen reinem Alkohol und Wasser sorgfältig ausgespült, die Flüssigkeit zum Vertreiben gelösten Kohlendioxys bis zum Sieden erhitzt und unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator mit ca. 0,1-n. Bariumhydroxydlösung, die auf reine Benzoesäure eingestellt war, titriert.

Die gesamte vorstehend beschriebene Apparatur bedurfte vieler Vorversuche und Abänderungen, bis sie nach allen Seiten überprüft war, und ehe man daran gehen konnte, die endgültigen Versuche in Gang zu setzen.

C. Messungen.

1. Benzoesäure für sich.

Es stellte sich bald heraus, dass unterhalb 400° die Zersetzung zu langsam verläuft, um bequem messbar zu sein. Demgemäss werden nachfolgend Zusammensetzung- und Druck-Zeit-Kurven bei den Temperaturen 428° , 450° und 475° wiedergegeben, ausgehend von

¹⁾ Wasserstoff wurde durch Verbrennen nachgewiesen.

reiner Benzoesäure, ohne Katalysatoren. Die Beschickung wird so gewählt, dass der Sättigungsdruck der Benzoesäure in keinem Fall erreicht oder gar überschritten wird. Die Umsetzung vollzieht sich also als reine Gasreaktion. Tabelle Ia und Fig. 6a zeigen die

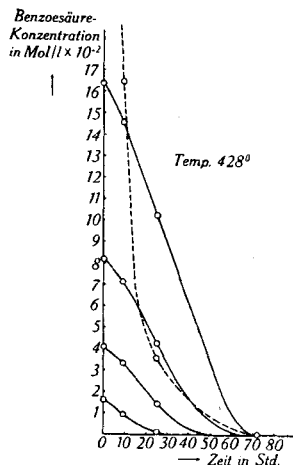


Fig. 6a.

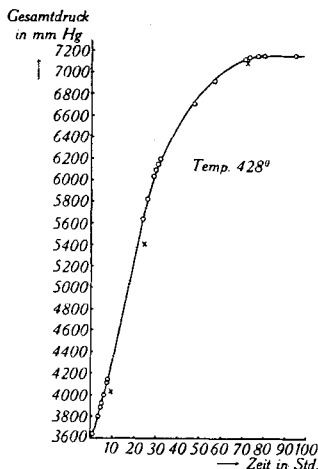


Fig. 6b.

Tabelle Ia.

Temperatur: $428^{\circ} \pm 1,5^{\circ}$.

Versuch No.	Dauer in Std.	Konz. in g/50 cm ³	cm ³ CO ₂ 0°/760	cm ³ CO 0°/760	Zers. Benzoesäure in g		Unzers. Benzoesäure		Diff. z. Einwäge in % ¹⁾	Diss.-Grad ²⁾ α
					aus CO ₂	aus CO	in g	in M/L × 10 ⁻²		
1	9	0,1	7,61	0,28	0,0414	0,0015	0,0575	0,943	+0,4	0,425
1	9	0,25	8,1	0,3	0,044	0,0016	0,204	3,345	-0,16	0,184
3	9	0,5	9,5	1,84	0,0517	0,01	0,437	7,166	-0,26	0,126
4	9	1,0	16,65	3,7	0,0907	0,02	0,889	14,57	-0,03	0,111
5 _s	9	2,0	171,3	11,2	0,9335	0,061	1,005	16,48	-0,025	0,497
6	25	0,1	17,17	0,3	0,0935	0,0016	0,0072	0,118	+2,3	0,928
8	25	0,5	38,87	3,7	0,2118	0,02	0,261	4,28	-1,44	0,478
9	25	1,0	58,64	9,37	0,319	0,051	0,625	10,25	-0,5	0,375
10 _s	25	2,0	312,5	11,8	1,703	0,0643	0,22	3,608	-0,635	0,89
12	72	0,25	44,44	1,0	0,242	0,0054	0	0	-1,04	1
13	72	0,5	86,3	4,38	0,47	0,0238	0	0	-1,24	1
14	72	1,0	162,6	13,6	0,886	0,0741	0	0	-3,99	1
20 _s	72	2,0	347,4	16,8	1,893	0,0915	0	0	-0,775	1

¹⁾ bedeutet: $\frac{\text{Ausgangsmenge} - (\text{CO}_2 + \text{CO} + \text{unzers. Benzoesäure})}{\text{Ausgangsmenge}} \cdot 100$

²⁾ α = $\frac{\text{Zersetzte Benzoesäure}}{\text{Genommene Benzoesäure}}$

Abnahme der Benzoesäure-Konzentration, ausgehend von verschiedenen Anfangskonzentrationen; Tabelle Ib und Fig. 6b die Zunahme des Druckes, mit dem Glasmanometer gemessen, beides bei 428° C. Die Kurve Fig. 6b steht in Übereinstimmung mit 6a. Eine Druckzunahme von 1 mm Hg entspricht bei 428° einer Abnahme der Benzoesäure-Konzentration um $0,23 \times 10^{-4}$ Mol/L.

Tabelle Ib.

Druck-Kurve der Benzoesäure-Dissoziation.

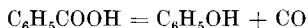
Temperatur: $428^\circ \pm 1,5^\circ$; Anfangs-Konzentration: $0,5 \text{ g/50 cm}^3 = 8,2 \times 10^{-2} \text{ Mol/L}$ Benzoesäure

Zeit in Std.	Aus- schlag in mm	Druck in mm Hg	Zeit in Std.	Aus- schlag in mm	Druck in mm Hg	Zeit in Std.	Aus- schlag in mm	Druck in mm Hg
0	0	3580	7,5	101	4116	48	618,5	6700
0,5	2	3596	8,0	108	4148	57	659	6908
1,0	10	3636	24	408	5644	71	701	7116
1,5	15	3660	26	444,5	5828	73	705,5	7140
3,0	42	3804	29	486	6036	74	707	7148
4,5	57	3884	30	499	6100	77	707	7148
5,0	64,5	3924	31	508,5	6148	80	707	7148
6,0	78	4004	32	518	6196	95	707,5	7150

Das Ergebnis der Messungen ist:

1. Die Zersetzung der Benzoesäure bei 428° läuft auch bei den höchsten angewandten Konzentrationen (bis 40 Atm. Druck) praktisch vollständig ab. Man bekommt also kein messbares Gleichgewicht. Die Versuche gestatten daher nicht, zu der Frage Stellung zu nehmen, ob die Reaktion umkehrbar oder nicht umkehrbar¹⁾, ob das Gleichgewicht ein normales oder ein einseitiges ist, denn dasselbe liegt ausserhalb analytischer Erfassbarkeit.

2. Die Zersetzung in Benzol und Kohlendioxyd ist begleitet von einer Nebenreaktion mässigen Umfanges, die durch die Bildung von Kohlenoxyd gekennzeichnet ist. Es ist bemerkenswert, dass gerade die älteste Arbeit über die thermische Dissoziation der Benzoesäure von *Barreswil* und *Boudault* aus dem Jahre 1844 schon diese Tatsache erwähnt mit den Worten: „Die Kohlensäure enthält stets eine kleine Menge (ca. 2%) CO, welches von einer sekundären Zersetzung herzurühren scheint.“ Was die Herkunft des Kohlenoxyds betrifft, so sind natürlich mehrere Wege denkbar. Der einfachste wäre offenbar durch die Gleichung auszudrücken:



¹⁾ Versuche mit stöchiometrischen Mengen von Benzol und CO₂ ergaben keine Spur Benzoesäure; auch nach 100-stündigem Erhitzen auf 428° bei 20 Atm. wurde das angewandte Kohlendioxyd quantitativ zurückerhalten.

Dass die Bildung von CO tatsächlich nach dieser Gleichung verläuft, konnte ich einwandfrei feststellen, indem es mir gelang, in verschiedenen Versuchen das Phenol als Tribromderivat zu isolieren.

Die Ausbeute an Kohlenoxyd variiert in weiten Grenzen. Ich kann zusammenfassend sagen, dass die Kohlenoxydmenge umso kleiner bleibt, je tiefer die Reaktionstemperatur ist und je rascher die Hauptreaktion (die Dissoziation in Benzol und Kohlendioxyd) vor sich geht, was die später zu besprechenden Versuche mit Katalysatoren, welche die Hauptreaktion beschleunigen, deutlich zum Ausdruck bringen.

3. Die Umsetzung ist durch die Wand beeinflusst. Die mit S bezeichneten Versuche sind in Supremax-Gläsern ausgeführt worden. Sie verlaufen (die Drucke sind sehr hoch) viel rascher als die anderen in Jenaer-Gläsern. Tabelle II zeigt die Beschleunigung der S-Versuche im Vergleich mit entsprechenden Versuchen in Jenaer-Gläsern aus Tabelle Ia. Auf den Figuren sind die Supremax-Versuche gestrichelt gezeichnet.

Tabelle II.

Temperatur: $428^{\circ} \pm 1,5^{\circ}$.

Versuch No.	Dauer in Std.	Konz. in g/50 cm ³	cm ³ CO ₂ 0°/760	cm ³ CO 0°/760	Zers. Benzoesäure in g		Unzers. Benzoesäure		Diff. z. Einwage in %	Diss.-Grad α	Abw. von α gegen Ia in %
					aus CO ₂	aus CO	in g	in M/L $\times 10^{-2}$			
21 _s	9	0,1	3,75	0,35	0,0204	0,0019	0,0787	1,29	+ 1,0	0,213	—
22 _s	9	0,25	17,0	0,4	0,0926	0,0022	0,154	2,52	— 0,48	0,384	+ 52,0
23 _s	9	0,5	24,8	2,1	0,135	0,0114	0,352	5,77	— 0,32	0,296	+ 57,4
24 _s	9	1,0	60,15	4,27	0,3278	0,023	0,636	10,43	— 1,32	0,364	+ 69,5

Tabelle III.

Temperatur: $428^{\circ} \pm 1,5^{\circ}$.

Versuch No.	Dauer in Std.	Konz. in g/50 cm ³	cm ³ CO ₂ 0°/760	cm ³ CO 0°/760	Zers. Benzoesäure in g		Unzers. Benzoesäure		Diff. z. Einwage in %	Diss.-Grad α	Abw. von α gegen Ia in %
					aus CO ₂	aus CO	in g	in M/L $\times 10^{-2}$			
111	25	0,1	14,65	0,8	0,0798	0,0044	0,0146	0,239	— 1,2	0,854	7,9
112	25	0,25	27,96	1,63	0,152	0,0089	0,0864	1,417	— 1,08	0,654	—
113	25	0,5	57,27	2,85	0,312	0,0155	0,1647	2,70	— 1,56	0,67	(28,3) ¹⁾
114	25	1,0	65,7	8,0	0,358	0,0436	0,581	9,528	— 1,74	0,419	10,5
115 _s	25	2,0	288	14,2	1,569	0,077	0,363	5,95	+ 0,45	0,818	8,0
										Mittel:	9 8

¹⁾ Sehr wahrscheinlich katalytischer Einfluss.

Nachdem der Wandeinfluss festgestellt war, ergab sich ohne weiteres die Notwendigkeit, die Reproduzierbarkeit der Versuche besonders zu untersuchen. Hierüber gibt Tabelle III Auskunft. Es zeigt sich, dass — peinliche Reinigung der Glasgefäße vorausgesetzt — die Reproduzierbarkeit meist doch ganz gut ist, indem die Geschwindigkeit gewöhnlich auf rund 10% übereinstimmt.

Von den verschiedenen kinetischen Ansätzen, mit Hilfe derer eine Berechnung der Umsatzkurve versucht wurde, vermag keiner voll zu befriedigen. Ganz ordentlich bewährt sich innerhalb gewisser Grenzen der folgende:

Angenommen, die Zerfallsgeschwindigkeit sei der Gesamtkonzentration proportional, so ergibt sich:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot (a - x + 2x) \cdot 1 = k \cdot (a + x)$$

Es bedeutet:

a = Anfangskonzentration der Benzoesäure

a - x = Benzoesäure-Konzentration zur Zeit t

Hieraus folgt:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \log \frac{a + x}{a}$$

Nachstehend sind einige k-Werte zusammengestellt für die Anfangskonzentrationen 4,1, 8,2 und 16,4 $\times 10^{-2}$ Mol/L Benzoesäure und 428° C.

a = 4,1 $\times 10^{-2}$ Mol/L		a = 8,2 $\times 10^{-2}$ Mol/L		a = 16,4 $\times 10^{-2}$ Mol/L	
Zeit Std.	k	Zeit Std.	k	Zeit Std.	k
5	0,00808	9	0,00581	10	0,00934
10	0,00818	15	0,0066	20	0,0100
20	0,0088	25	0,00683	30	0,00925
30	0,00835	30	0,00683	40	0,0089
35	0,00782	35	0,00668	50	0,0084
		40	0,00641	60	0,0077
		45	0,00605		

Die Tabellen IV und V und die zugehörigen Kurvenbilder Fig. 7 und Fig. 8 geben Bestimmungen wieder, die bei 450° und 475° ausgeführt wurden. Wir erhalten Auskunft über den Einfluss der Temperatur auf die ihrer Art nach wesentlich ungeänderte Umsetzung, welche auch hier praktisch bis zu Ende abläuft, also ohne dass das Gleichgewicht in den Bereich analytischer Erfassbarkeit hereinrückte, obwohl nach den im Abschnitt A 3 aufgestellten thermo-chemischen Gleichungen die Gleichgewichtslage mit steigender Temperatur etwas besser werden sollte.

Tabelle IV.

Temperatur: $449^{\circ} \pm 1,5^{\circ}$.

Ver- such No.	Dauer in Std.	Konz. in g/50 cm ³	cm ³ CO ₂ 0°/760	cm ³ CO 0°/760	Zers. Benzoe- säure in g		Unzers. Benzoessäure		Diff. z. Ein- wage in %	Diss.- Grad α
					aus CO ₂	aus CO	in g	in M/L $\times 10^{-2}$		
76	3	0,1	3,93	0,8	0,0214	0,0044	0,0737	1,2	-0,5	0,263
77	3	0,25	5,76	1,25	0,0314	0,0068	0,211	3,46	-0,32	0,156
78	3	0,5	8,66	1,97	0,047	0,0107	0,437	7,16	-1,06	0,126
79	3	1,0	14,6	4,28	0,0795	0,023	0,876	14,36	-2,15	0,124
80 _s	3	2,0	237,6	7,3	1,295	0,0397	0,632	10,36	-1,66	0,684
81	9	0,1	14,49	0,71	0,0789	0,0038	0,017	0,27	-0,3	0,83
82	9	0,25	23,02	1,88	0,125	0,01	0,1128	1,85	-0,88	0,548
83	9	0,5	26,5	3,99	0,144	0,0217	0,3256	5,34	-1,74	0,348
84	9	1,0	69,2	8,67	0,377	0,047	0,56	9,18	-1,6	0,44
85 _s	9	2,0	335,2	22,0	1,826	0,12	0,047	0,77	-0,35	0,976
86	16,5	0,1	16,4	0,76	0,089	0,004	0,007	0,11	0	0,93
87	16,5	0,25	30,68	2,34	0,167	0,0127	0,0678	1,11	-1,0	0,728
88	16,5	0,5	56,51	5,09	0,308	0,0277	0,1576	2,58	-1,34	0,684
89	16,5	1,0	107,4	11,35	0,585	0,062	0,34	5,57	-1,3	0,66
90 _s	16,5	2,0	350,0	11,6	1,907	0,0632	0	0	-1,49	1,0
91	25	0,1	17,58	0,94	0,0958	0,005	0	0	+0,8	1,0
92	25	0,25	43,4	2,44	0,237	0,013	0	0	0	1,0
93	25	0,5	79,3	4,84	0,432	0,0264	0,0298	0,488	-2,36	0,94
94	25	1,0	152,4	8,0	0,83	0,0436	0,125	2,05	-0,14	0,875
95 _s	25	2,0	351,0	13,8	1,913	0,0752	0	0	-0,59	1,0

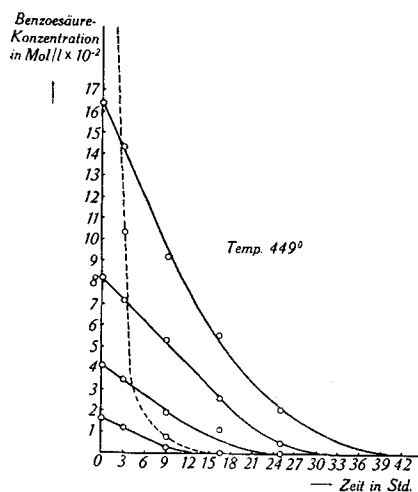


Fig. 7.

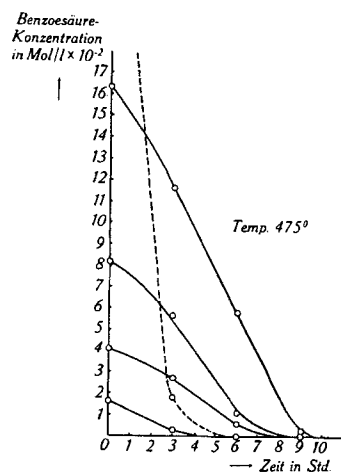


Fig. 8.

Tabelle V.

Temperatur: $475^{\circ} \pm 1,5^{\circ}$.

Versuch No.	Dauer in Std.	Konz. in g/50 cm ³	cm ³ CO ₂ 0°/760	cm ³ CO 0°/760	Zers. Benzoe- säure in g		Unzers. Benzoessäure		Diff. z. Ein- wage in %	Diss.- Grad α
					aus CO ₂	aus CO	in g	in M/L × 10 ⁻²		
96	3	0,1	14,43	1,0	0,0786	0,0054	0,017	0,280	+1,0	0,83
97	3	0,25	12,42	2,26	0,0677	0,0123	0,1685	2,72	-0,6	0,326
98	3	0,5	22,44	4,54	0,122	0,0247	0,3467	5,68	-1,32	0,306
100 _s	3	2,0	333,3	12,6	1,816	0,0686	0,111	1,82	-0,22	0,94
101	6	0,1	16,5	0,94	0,09	0,005	0,007	0,115	+2,0	0,95
102	6	0,25	36,96	2,5	0,201	0,013	0,036	0,59	0	0,856
103	6	0,5	74,66	5,2	0,4069	0,028	0,0642	1,05	-0,18	0,87
104	6	1,0	101,9	11,9	0,555	0,0648	0,3561	5,84	-2,4	0,644
105 _s	6	2,0	351,5	13,18	1,915	0,0718	0,0021	0,03	-0,55	0,999
106	9	0,1	18,30	0,6	0,099	0,003	0	0	+2,0	1,0
107	9	0,25	43,33	2,63	0,236	0,014	0	0	0	1,0
108	9	0,5	84,5	5,98	0,46	0,0326	0	0	-1,48	1,0
109	9	1,0					0,015	0,246		0,985
110 _s	9	2,0	347,5	17,6	1,894	0,096	0	0	-0,5	1,0

Die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit beträgt für 50° etwa das siebenfache; dies ist ein mässiger Zuwachs, verglichen mit dem Durchschnittswert, den die R. G. T.-Regel ausspricht (Verdoppelung für 10°).

Entnimmt man aus den oberen Kurven der Figuren 6a, 7 und 8 (Konzentration: $16,4 \times 10^{-2}$ Mol/L Benzoessäure) die Zeiten für den halben Umsatz (Halbwertzeiten), so findet man

bei 475°	Halbwertzeit: t = 4,75 Std.
„ 449°	„ t = 11 „
„ 428°	„ t = 32 „

Berechnet man aus je zwei aufeinander folgenden t-Werten nach der Formel für monomolekulare Reaktion

$$\frac{1}{t} \ln \frac{1}{2} = -k$$

versuchsweise die Werte der Geschwindigkeits-Konstanten für 428°, 449° und 475°, so kann man mit diesen den logarithmischen Zuwachs von k mit der Temperatur nach

$$\frac{d \ln k}{dt} = a \left(= \frac{1}{k_{\text{Mittel}}} \cdot \frac{dk}{dt} = a \right)$$

berechnen, woraus man mit

$$k = A \cdot e^{at}$$

leicht ableitet:

$$\frac{k_{(t+10)}}{k_t} = e^{10a}$$

Man erhält:

$$\frac{k_{(t+10)}}{k_t} \text{ (zwischen } 428^0 \text{ und } 449^0) = 1,59$$

$$\frac{k_{(t+10)}}{k_t} \text{ (zwischen } 449^0 \text{ und } 475^0) = 1,35$$

Diese Quotienten sind ziemlich niedrig, d. h. die Aktivierungsenergie des Zerfalls der Benzoessäure ist verhältnismässig klein.

2. Benzoessäure mit Zusätzen.

Anfänglich war damit gerechnet worden, das Gleichgewicht, wenn es sich erreichen liesse, im günstigen Sinne zu verschieben, indem die Dissoziation bei Gegenwart eines der Reaktionsprodukte im Überschuss vollzogen wurde, was nach *R. Orthner*¹⁾ bei der Salicylsäure mit Erfolg durchgeführt wurde. Nachdem aber selbst bei Gesamtdrucken von 40 Atmosphären die Reaktion immer noch praktisch vollständig abläuft, musste die Absicht, den Zerfall durch den Überschuss eines der Reaktionsprodukte zurückzudrängen, fallen gelassen werden. Immerhin schien es interessant zu sehen, ob ein hemmender Einfluss auf die Geschwindigkeit zu beobachten sein möchte. Diesem Zwecke dienen die Erhebungen der Tabelle VI.

Die Vorbehandlung und Beschickung der Gefässe erfolgte genau in der früher geschilderten Weise. Das Benzol wurde eingeschmolzen in dünne Jenaerglasröhrchen eingeführt, und zwar im stöchiometrischen Verhältnis zur angewandten Kohlendioxydmenge. Diese liess ich in die hochevakuierten Gefässe einströmen bis zum Drucke von 700 mm Hg unter gleichzeitiger Berücksichtigung von Temperatur und Barometerstand (Molare Konzentration: 0,04 Mol/Liter). Das verwendete Kohlendioxyd war nach der Analyse 99,2%-ig. Im übrigen wurde genau unter denselben Bedingungen gearbeitet wie bei den entsprechenden Versuchen in Tabelle Ia.

Tabelle VI.

Temperatur: $428^0 \pm 1,5^0$.

Versuch No.	Dauer in Std.	Konz. in g/50 cm ³	cm ³ CO ₂ 0°/760	cm ³ CO 0°/760	Zers. Benzoesäure in g		Unzers. Benzoesäure		Diff. z. Einwage in %	Diss.-Grad α	Abw. α gegen Ia in %
					aus CO ₂	aus CO	in g	in M/L × 10 ⁻²			
29	25	0,1	11,3	1,0	0,0616	0,005	0,0333	0,546	-0,1	0,667	-28,1
30	25	0,25	21,15	2,23	0,115	0,0122	0,118	1,93	-1,92	0,328	-19,2
31	25	0,5	31,1	3,84	0,1695	0,0209	0,305	5,0	-0,92	0,39	-18,4
33 _s	25	2,0					0,4	6,56	0	0,8	-10,1
39	25	0,1	15,56	1,44	0,0848	0,0078	0,0044	0,07	-3,0	0,956	+2,92
40	25	0,25	20,52	2,02	0,1118	0,011	0,1172	1,92	-4,0	0,53	(-18,9)
41	25	0,5	37,9	4,1	0,2066	0,0223	0,259	4,25	-2,42	0,48	+0,42

¹⁾ Z. physikal. Ch. 93, 220 (1918).

Bei den in Tabelle VI zusammengestellten Angaben ist die zugesetzte Kohlendioxydmenge in Abzug gebracht. Die ersten 4 Proben, nur unter Zusatz von Kohlendioxyd durchgeführt, zeigen eine nicht sehr grosse, aber immerhin deutliche Hemmung der Reaktion, während die gleichzeitige Anwesenheit von Benzol und Kohlendioxyd (in stöchiometrischer Menge) keinen nennenswerten Einfluss auf die Geschwindigkeit der Dissoziation auszuüben scheint (Versuch 39 und 41), was natürlich ist, da man in diesem Fall doch nur von schon teilweise zersetzter Benzoesäure ausgeht.

Die folgenden Versuche wurden unternommen, um den Einfluss von kleinen Mengen Wasserdampf kennen zu lernen. Zu diesem Zwecke wurde aus einer feinen Kapillarpipette ein Tropfen Wasser (ca. 0,01 cm³) zugesetzt, hierauf mit flüssiger Luft gekühlt, hoch-evakuiert und zugeschmolzen.

Aus Tabelle VII geht hervor, dass geringe Mengen Wasser keinen wesentlichen Einfluss auf den Gang der Reaktion haben, wie die gute Übereinstimmung mit den entsprechenden Versuchen in Tabelle Ia zeigt. Bemerkenswert ist einzig, dass die Nebenreaktion gegenüber Ia stark in den Hintergrund tritt, indem die Kohlenoxydmenge durchweg auf ungefähr $\frac{1}{3}$ ihres früheren Wertes sinkt. Dieser Unterschied machte sich schon äusserlich dadurch bemerkbar, dass das Reaktionsprodukt rein weiss erschien, während es sonst fast immer eine mehr oder weniger starke Gelbfärbung aufwies.

Tabelle VII.

Temperatur: 428° ± 1,5°.

Ver- such No.	Dauer in Std.	Konz. in g/50 cm ³	cm ³ CO ₂ 0°/760	cm ³ CO 0°/760	Zers. Benzoe- säure in g		Unzers. Benzoesäure		Diff. z. Ein- wage in %	Diss.- Grad α	Abw. α gegen Ia in %
					aus CO ₂	aus CO	in g	in M/L × 10 ⁻²			
116	9	0,1	7,2	0,1	0,0392	0,0005	0,0596	0,97	- 0,7	0,404	4,94
117	9	0,25	9,58	0,31	0,0522	0,0017	0,195	3,19	- 0,44	0,22	16,3
118	9	0,5	9,59	0,6	0,0522	0,0033	0,441	7,23	- 0,7	0,118	6,34
119	9	1,0	19,48	1,1	0,106	0,006	0,88	14,43	- 0,8	0,12	7,5
120 ₃	9	2,0	171,1	3,69	0,9325	0,02	1,047	17,17	- 0,025	0,476	4,22
										Mittel:	7,86

Da nach dem Verlauf der bisherigen Versuche anzunehmen war, dass es sich bei der thermischen Dissoziation der Benzoesäure grossenteils um eine Wandreaktion handelt, versuchte ich, die Wirkung einer einigermaßen bestimmten Oberflächenvergrösserung auf die Reaktionsgeschwindigkeit festzustellen. Zu diesem Zwecke stellte ich aus Jenaer- und Supremax-Kapillaren feinstes Glaspulver her, das in gleicher Weise wie die Reaktionsgefässe längere Zeit mit rauchender Salpetersäure behandelt wurde. Hierauf wurde die Säure mit heissem

destilliertem Wasser vollständig ausgewaschen und das rein weisse Pulver getrocknet. Vor der Verwendung wurde es in kleinen Portionen im Achatmörser zerrieben und mit dem Reaktionsgefäss 15 Minuten im Vakuum bei 400° getrocknet. Jedem Versuch wurden 0,2 g davon zugesetzt, was ungefähr einer 10-fachen Vergrösserung der Oberfläche entspricht. Tabelle VIII enthält die bezüglichen Messungen.

Tabelle VIII.

Temperatur: 428° ± 1,5°.

Versuch No.	Dauer in Std.	Konz. in g/50 cm ³	cm ³ CO ₂ 0°/760	cm ³ CO 0°/760	Zers. Benzoe- säure in g		Unzers. Benzoesäure		Diff. z. Ein- wage in %	Diss.- Grad α	Abw. α gegen Ia in %
					aus CO ₂	aus CO	in g	in M/L × 10 ⁻²			
42	9	0,1	16,65	0,36	0,0907	0,0019	0,0067	0,109	- 0,7	0,933	+ 54,4
43	9	0,25	36,5	1,73	0,199	0,0094	0,039	0,64	- 1,04	0,844	+ 78,2
44	9	0,5	64,0	4,26	0,3488	0,0232	0,1277	2,09	- 0,06	0,744	+ 83,0
45	9	1,0	93,34	6,97	0,5087	0,0379	0,4323	7,09	- 2,1	0,567	+ 80,4
50 _s	9	2,0	87,6	22,8	0,4774	0,1243	1,377	22,58	- 1,06	0,311	(- 37,4)

Ein Vergleich mit den entsprechenden Versuchen der Tabelle Ia zeigt wohl eine deutliche Beschleunigung der Reaktion, die jedoch mit steigender Konzentration geringer wird. So fällt diese bei 0,1 g/50 cm³ in der gleichen Zeit auf 0,00109 Mol/L gegenüber 0,00943 in Ia, bei 0,25 g/50 cm³ auf 0,0064 Mol/L (0,03345), bei 0,5 g/50 cm³ auf 0,0209 Mol/L (0,07166) und bei 1 g/50 cm³ auf 0,0709 Mol/L gegenüber 0,1456 in Ia. Im S-Versuch mit Supremax-Glaspulver trat merkwürdigerweise eine Verzögerung statt einer Beschleunigung zu Tage, die wohl als zufällig anzusehen ist.

3. Benzoesäure mit Katalysatoren.

Ganz allgemein verläuft die Kohlendioxyd-Abspaltung aus organischen Verbindungen in Gegenwart fein verteilter Metalle bedeutend rascher und bei tieferer Temperatur. Allerdings treten dabei häufig unerwünschte Nebenreaktionen in Erscheinung. Im Anschluss an die im Abschnitt A 2 erwähnten Angaben von *P. Sabatier* untersuchte ich den Einfluss verschiedener metallischer Kontakte auf die Dissoziation der Benzoesäure. Es wurden Versuche angestellt unter Zusatz von Aluminium-, Eisen-, Kupfer-, Zink- und Cadmiumpulver bei gleicher Konzentration der Benzoesäure. Eine Auswahl der angestellten Versuche findet sich in Tabelle IX.

Aluminium erweist sich trotz seiner feinen Verteilung als ein ziemlich schlechter Katalysator. Es begünstigt neben der Hauptreaktion die Bildung von Diphenyl und Wasserstoff und sehr wahr-

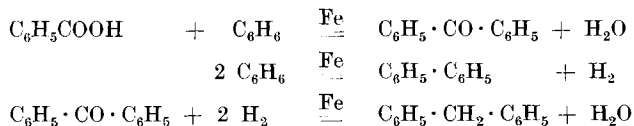
scheinlich noch eine Reihe von Nebenreaktionen, worauf der beträchtliche Fehlbetrag von $-18,4\%$ in der Bilanz hindeutet.

Tabelle IX.

Temperatur: $428^{\circ} \pm 1,5^{\circ}$.

Versuch No.	Dauer in Std.	Konz. in g/50 cm ³	cm ³ CO ₂ 0°/760	cm ³ CO 0°/760	cm ³ H ₂ 0°/760	Zers. Benzoc-säure in g		Unzers. Benzoc-säure in g	Diff. z. Einwage in %	Diss.-Grad α	Zusatz
						aus CO ₂	aus CO				
3	9	0,5	9,5	1,84	—	0,0517	0,01	0,437	- 0,26	0,126	—
118	9	0,5	9,59	0,6	—	0,0522	0,0033	0,441	- 0,7	0,118	0,01 cm ³ H ₂ O
44	9	0,5	64,0	4,26	—	0,3488	0,0232	0,1277	- 0,06	0,744	0,2 g Glaspulver
53	9	0,5	23,0	7,77	6,8	0,1254	0,0424	0,24	- 18,4	0,52	0,1 g Al
58	9	0,5	45,2	19,8	6,42	0,2463	0,108	0	- 29,1	1,0	0,2 g Fe
63	9	0,5	89,8	1,0	—	0,4894	0,0054	0	- 1,04	1,0	0,2 g Cu
68	9	0,5	84,85	3,14	13,3	0,4624	0,018	0	- 3,9	1,0	0,2 g Zn
73	9	0,5	88,6	0,454	—	0,4829	0,0025	0	- 2,92	1,0	0,4 g Cd

Eisen wirkt als Reaktionsbeschleuniger ausgezeichnet, begünstigt aber in noch viel höherem Masse als das Aluminium das Auftreten verschiedenartigster, zum Teil recht merkwürdiger Nebenreaktionen (Differenz zur Einwage: $-29,1\%$!). Während beim Aluminium ausser dem immer vorhandenen Phenol und Kohlenoxyd nur Diphenyl und Wasserstoff mit Sicherheit nachgewiesen werden konnten, gelang es, unter den Reaktionsprodukten der mit Eisen katalysierten Versuche neben jenen noch Diphenyl-methan nachzuweisen. Die Bildung dieses Produktes beruht wohl auf folgenden Vorgängen. Schon *Sabatier* hatte bei Gegenwart gewisser Katalysatoren das Auftreten von Benzophenon konstatiert. Es ist nun wohl möglich, dass dieser Stoff zuerst entsteht (vielleicht auch noch im Reaktionsprodukt nachzuweisen wäre) und hernach von dem bei der Diphenylbildung frei werdenden Wasserstoff in Gegenwart von Eisen bei der hohen Temperatur zu Diphenyl-methan reduziert wird. Vielleicht verlaufen die Vorgänge nach den Gleichungen:



Kupfer, bereits von *Sabatier* als guter Katalysator erkannt, beschleunigt ausschliesslich die Hauptreaktion, sodass die Bildung von Kohlenoxyd stark in den Hintergrund tritt; auch war das aus der Umsetzung hervorgehende Benzol beinahe farblos.

Zinkpulver, als Reaktionsbeschleuniger sehr wirksam, begünstigt unter den Nebenreaktionen, so weit diese untersucht wurden, die Bildung von Diphenyl und Wasserstoff, und zwar gelegentlich in ganz beträchtlichem Ausmass, wie das in Tabelle IX angeführte Beispiel zeigt, sind doch 30% der gesamten Benzolmenge zu Wasserstoff u. s. w. umgesetzt worden.

Cadmium ist, wie schon *Sabatier* erkannte, der beste Katalysator, namentlich bleibt seine Wirksamkeit auch bei tieferen Temperaturen fast unvermindert erhalten. Die durch Cadmium hervorgerufene Beschleunigung ist, gleiche Versuchsbedingungen vorausgesetzt, rund 25 mal grösser als die durch Kupfer bewirkte. Dass dies in keiner Weise mit der Ausbildung der Metalloberfläche zusammenhängt, geht schon daraus hervor, dass das weniger wirksame Kupfer seine feine Verteilung im Verlauf der Reaktion beibehält, während das hochaktive Cadmium sofort zu einem Metallkügelchen zusammenschmilzt. —

Die Tabellen X, XI, XII, XIII und XIV enthalten sämtliche Messungen, die bei Temperaturen zwischen 350° und 428° mit Kupfer- und Cadmium-Kontakten ausgeführt worden sind. Mit den Angaben der Tabellen lassen sich ähnliche Zersetzungskurven zeichnen, wie auf den Figuren 6 bis 8 dargestellt sind. Fig. 9 bietet eine Auswahl dieser Kurven für gleiche Ausgangskonzentrationen der Benzoesäure ($8,2 \times 10^{-2}$ Mol/L) bei verschiedenen Temperaturen mit und ohne

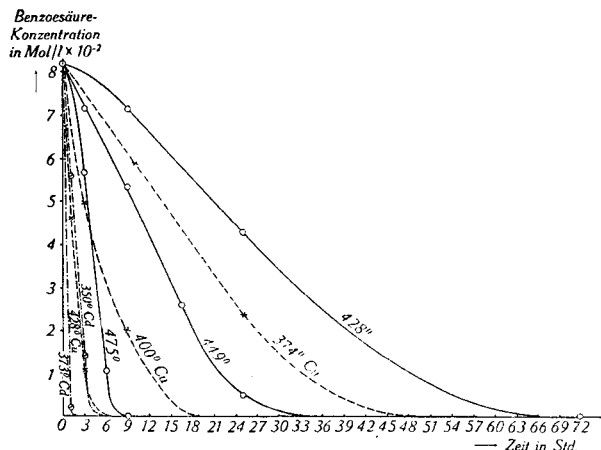


Fig. 9.

Katalysatoren. Das auffallendste Merkmal der Kurven besteht darin, dass bei gegebenen Temperatur- und Katalysatorbedingungen die Anfangsgeschwindigkeit ganz oder nahezu konstant ist, unab-

Tabelle X.

Temperatur: $428^{\circ} \pm 1,5^{\circ}$ + 0,2 g Cu-pulver

Ver- such No.	Dauer in Std.	Konz. in g/50 cm ³	cm ³ CO ₂ 0°/760	cm ³ CO 0°/760	Zers. Benzoe- säure in g		Unzers. Benzoessäure		Diff. z. Ein- wage in %	Diss.- Grad α
					aus CO ₂	aus CO	in g	in M/L × 10 ⁻²		
121	1	0,1	18,08	—	0,0985	—	0,0006	0,009	-0,9	0,994
122	1	0,25	28,0	0,2	0,1526	0,001	0,0954	1,56	-0,4	0,618
123	1	0,5	38,6	0,59	0,21	0,0032	0,282	4,6	-0,96	0,436
124	1	1,0	62,7	1,1	0,3417	0,006	0,637	10,4	-1,53	0,363
125 _s	1	2,0	134,2	2,68	0,7314	0,0146	1,253	20,5	-0,05	0,373
126	3	0,1	18,2	—	0,0992	—	0	0	-0,8	1,0
127	3	0,25	44,68	0,63	0,2435	0,0034	0,0015	0,024	-0,64	0,994
128	3	0,5	78,0	1,05	0,425	0,0057	0,065	1,06	-0,86	0,87
129	3	1,0	127,3	2,4	0,6938	0,013	0,288	4,7	-0,52	0,712
130 _s	3	2,0	245,0	9,9	1,335	0,054	0,576	9,44	-1,75	0,712
61	9	0,1	18,2	0,2	0,0992	0,001	0	0	+0,2	1,0
62	9	0,25	45,0	0,58	0,2452	0,0032	0	0	-0,64	1,0
63	9	0,5	89,8	1,0	0,4894	0,0054	0	0	-1,04	1,0
65 _s	9	2,0	352,8	7,73	1,923	0,042	0	0	-1,75	1,0

Tabelle XI.

Temperatur: $400^{\circ} \pm 1,5^{\circ}$ + 0,2 g Cu-pulver

Ver- such No.	Dauer in Std.	Konz. in g/50 cm ³	cm ³ CO ₂ 0°/760	cm ³ CO 0°/760	Zers. Benzoe- säure in g		Unzers. Benzoessäure		Diff. z. Ein- wage in %	Diss.- Grad α
					aus CO ₂	aus CO	in g	in M/L × 10 ⁻²		
141	3	0,1	11,38	—	0,062	—	0,0372	0,61	-0,8	0,628
142	3	0,25	19,8	0,68	0,108	0,0037	0,1377	2,25	-0,14	0,449
143	3	0,5	34,37	1,5	0,1873	0,0081	0,3026	4,96	-0,4	0,394
144	3	1,0	57,27	1,95	0,312	0,0106	0,67	10,98	-0,74	0,33
145 _s	3	2,0	122,15	4,85	0,6657	0,0264	1,303	21,37	-0,25	0,348
146	9	0,1	18,18	—	0,099	—	0	0	-1,0	1,0
147	9	0,25	36,8	0,47	0,2	0,0026	0,0454	0,74	-0,8	0,818
148	9	0,5	67,16	0,92	0,366	0,123	1,123	2,0	-1,2	0,754
149	9	1,0	103,4	1,88	0,5635	0,01	0,4225	6,93	-0,4	0,577
150 _s	9	2,0	221,3	4,27	1,206	0,023	0,7605	12,47	-0,53	0,619
151	17,5	0,1	18,2	—	0,0992	—	0	0	-0,8	1,0
152	17,5	0,25	48,38	0,25	0,247	0,0014	0	0	-0,64	1,0
153	17,5	0,5	89,95	1,19	0,49	0,006	0	0	-0,8	1,0
154	17,5	1,0	181,3	1,73	0,988	0,009	0,003	0,05	0	0,997
155 _s	17,5	2,0	307,8	5,19	1,6775	0,0283	0,2693	4,4	-1,24	0,865

hängig von der Ausgangskonzentration. Dies bedeutet für Wandreaktionen Sättigung der katalysierenden Oberfläche. Im übrigen verlaufen die Kurven monoton; insbesondere wird nirgends ein dynamisch hemmender Einfluss der Reaktionsprodukte deutlich sichtbar.

Tabelle XII.

Temperatur: $374^{\circ} \pm 1,5^{\circ}$ + 0,2 g Cu-pulver

Versuch No.	Dauer in Std.	Konz. in g/50 cm ³	cm ³ CO ₂ 0°/760	cm ³ CO 0°/760	Zers. Benzoe- säure in g		Unzers. Benzoessäure		Diff. z. Ein- wage in %	Diss.- Grad α
					aus CO ₂	aus CO	in g	in M/L × 10 ⁻²		
171	10	0,1	7,6	—	0,0414	—	0,0577	0,94	-0,9	0,423
172	10	0,25	14,95	—	0,0814	—	0,1677	2,75	-0,36	0,329
173	10	0,5	22,44	0,77	0,1223	0,0042	0,3622	5,9	-2,26	0,275
174	10	1,0	45,1	0,48	0,2458	0,0026	0,7487	12,27	-0,29	0,251
175 _s	10	2,0	162,5	1,4	0,8856	0,0076	1,099	18,0	-0,39	0,45
176	25	0,1	18,2	—	0,0992	—	0	0	-0,8	1,0
177	25	0,25	36,9	0,25	0,2	0,0013	0,045	0,74	-1,48	0,82
178	25	0,5	64,4	0,64	0,35	0,0035	0,1427	2,34	-0,76	0,714
179	25	1,0	108,3	0,36	0,59	0,0019	0,4038	6,62	-0,43	0,596
180 _s	25	2,0	244,0	2,5	1,3298	0,0136	0,6478	10,62	-0,44	0,676
181	61	0,1	18,2	—	0,0992	—	0	0	-0,8	1,0
182	61	0,25	44,88	0,24	0,2446	0,0013	0,0014	0,02	-1,08	0,994
183	61	0,5	90,5	0,54	0,493	0,0029	0,0015	0,02	-0,52	0,997
184	61	1,0	156,4	1,0	0,852	0,0054	0,1366	2,24	-0,6	0,863
185 _s	61	2,0	322,8	4,38	1,759	0,0238	0,205	3,36	-0,61	0,897

Tabelle XIII.

Temperatur: $373^{\circ} \pm 1,5^{\circ}$ + 0,4 g Cd-pulver

Versuch No.	Dauer in Std.	Konz. in g/50 cm ³	cm ³ CO ₂ 0°/760	cm ³ CO 0°/760	Zers. Benzoe- säure in g		Unzers. Benzoessäure		Diff. z. Ein- wage in %	Diss.- Grad α
					aus CO ₂	aus CO	in g	in M/L × 10 ⁻²		
161	1	0,1	18,0	—	0,098	—	0,0014	0,02	-0,6	0,986
162	1	0,25	45,3	—	0,2468	—	0,0023	0,03	-0,36	0,99
163	1	0,5	86,96	0,26	0,4739	0,0014	0,024	0,39	-0,14	0,952
164	1	1,0	139,0	2,47	0,7575	0,0134	0,2225	3,65	-0,66	0,777
165 _s	1	2,0	248,9	2,37	1,356	0,0129	0,6224	10,2	-0,44	0,688
166	3	0,1	18,2	—	0,0992	—	0	0	-0,8	1,0
167	3	0,25	45,25	0,09	0,2466	0,0005	0	0	-1,16	1,0
168	3	0,5	88,0	0,23	0,4796	0,0012	0	0	-3,8	1,0
169	3	1,0	181,6	0,77	0,9879	0,0042	0	0	-0,61	1,0
170 _s	3	2,0	363,7	1,29	1,982	0,007	0	0	-0,55	1,0

Tabelle XIV.

Temperatur: $350^{\circ} \pm 1,5^{\circ}$ + 0,4 Cd-pulver

Ver- such No.	Dauer in Std.	Konz. in g/50 cm ³	cm ³ CO ₂ 0 ^o /760	cm ³ CO 0 ^o /760	Zers. Benzoe- säure in g		Unzers. Benzoesäure		Diff. z. Ein- wage in %	Diss.- Grad α
					aus CO ₂	aus CO	in g	in M/L $\times 10^{-2}$		
186	1	0,1	13,6	—	0,074	—	0,0246	0,4	-1,4	0,754
187	1	0,25	22,4	—	0,122	—	0,1272	2,08	-0,32	0,49
188	1	0,5	28,8	0,1	0,157	0,0005	0,341	5,59	-0,3	0,318
189	1	1,0	43,9	0,21	0,239	0,0011	0,7598	12,46	-0,1	0,24
190 _s	1	2,0	90,2	0,29	0,4915	0,0015	1,503	24,65	-0,2	0,248
191	3	0,1	17,3	—	0,0942	—	0,0045	0,07	-1,3	0,955
192	3	0,25	42,64	0,09	0,2323	—	0,0136	0,22	-1,64	0,945
193	3	0,5	74,95	2,24	0,4084	0,0122	0,085	1,39	+1,1	0,83
194	3	1,0	113,1	0,73	0,6164	0,004	0,374	6,13	-0,56	0,626
195 _s	3	2,0	242,1	1,69	1,319	0,0092	0,66	10,82	-0,59	0,67
196	6	0,1	18,14	—	0,0988	—	0	0	-1,2	1,0
197	6	0,25	44,44	0,28	0,2422	0,0015	0,0014	0,02	-1,96	0,994
198	6	0,5	89,6	0,58	0,488	0,003	0,0023	0,037	-1,34	0,995
199	6	1,0	179,0	1,0	0,9755	0,0054	0,0134	0,22	-0,57	0,986
200 _s	6	2,0	358,6	2,73	1,954	0,0148	0,0293	0,48	-0,1	0,985

D. Zusammenfassung.

Es wurde die thermische Dissoziation gasförmiger Benzoesäure in Benzol und Kohlendioxyd untersucht und dabei folgendes festgestellt:

1. Die Dissoziation wird bei ungefähr 370° merklich; in Glasgefäßen ohne Katalysatoren ist jedoch die Geschwindigkeit erst oberhalb 400° bequem messbar.

2. Neben der Hauptreaktion geht in beschränktem Umfang stets eine Dissoziation in Phenol und Kohlenoxyd einher.

3. Zusatz von Kohlendioxyd verlangsamt die Umsetzung, Zusatz beider Reaktionsprodukte hat keinen merklichen Einfluss auf die Geschwindigkeit.

4. Der Umsatz vollzieht sich als Wandreaktion; Vergrößerung der Wandfläche beschleunigt.

5. Aluminium, Eisen und Zink bewirken neben der Hauptreaktion die Bildung von Diphenyl, Wasserstoff und anderen Produkten.

6. Wirksame Katalysatoren sind Kupfer und Cadmium; in Gegenwart von Kupfer verläuft die Reaktion unter sonst gleichen

Umständen rund 9 mal schneller, in Gegenwart von Cadmium rund 200 mal schneller.

7. Die Dissoziation der Benzoesäure verläuft unter allen Umständen praktisch bis ans Ende, d. h. bis zum analytisch vollständigen Verschwinden der Benzoesäure.

Diese Arbeit wurde im Physikal.-Chem. Institut der E. T. H. in Zürich in den Jahren 1930 und 1931 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. E. Baur ausgeführt, dem ich für seine mannigfachen Ratschläge herzlich danke.

Nachschrift bei der Korrektur.

Im Juni-Heft des Journ. Amer. chem. Soc. (47, 2189—92, 1931) findet sich eine Arbeit von *Corliss R. Kinney* und *David P. Langlois* über die Zersetzung der Benzoesäure in Benzol und Kohlendioxyd und über die Gleichgewichtslage dieser Reaktion. Die Untersuchung ist uns zu spät bekannt geworden, um sie noch zu verwerten. Was die Zersetzung betrifft, stimmen die beiderseitigen Befunde nahe überein, dagegen glauben die amerikanischen Autoren an einem Zn-Cu-Cr-Oxydkontakt bei 300° und etwa 35 Atm. die Bildung von Benzoesäure beobachtet zu haben. Jedoch geben die Autoren selbst an, dass ihre Extrakte und Sublimate nicht rein waren. Deren Kennzeichnung als Benzoesäure scheint kaum hinreichend. Wie im Text erwähnt, hat W. Moser bei 428° und 20° Atm. katalysatorfrei bestimmt keine Benzoesäure erhalten.

E. Baur.

Zürich, Physikal.-chem. Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

Über drei neue Strychnos-alkaloide

von Kurt Warnat.

(29. VII. 31.)

Nach der Entdeckung des Strychnins und Brucins durch *Pelletier* und *Caventou* in den Jahren 1818 und 1819 ist es lange Zeit nicht gelungen, weitere Alkaloide der Strychnosarten zu isolieren. Zwar hat *Boorsma*¹⁾ einige Bemerkungen über ein Nebenalkaloid „Strychnicin“, das er aus javanischen Strychnosblättern gewonnen hat, veröffentlicht. Doch sind seine Angaben ebenso wie die von *H. G. Schäfer*²⁾ über das „Struxin“ aus verdorbenen Ignatiusbohnen recht lückenhaft. Vermutlich haben *Boorsma* und *Schäfer* keine einheitlichen Substanzen in Händen gehabt.

Erst im Jahre 1929 haben *H. Wieland* und *G. Oertel*³⁾ ein wirklich reines drittes Strychnos-alkaloid, das Vomecin, das in Nieder-Ingelheim von *E. Gmelin* aufgefunden worden ist, genau beschrieben.

¹⁾ Bull. Inst. Bot. Buitenzorg Nr. 14, S. 3.

²⁾ J. Am. Pharm. Assoc. 1914 (1), 677.

³⁾ A. 469, 193 (1929).

Umständen rund 9 mal schneller, in Gegenwart von Cadmium rund 200 mal schneller.

7. Die Dissoziation der Benzoesäure verläuft unter allen Umständen praktisch bis ans Ende, d. h. bis zum analytisch vollständigen Verschwinden der Benzoesäure.

Diese Arbeit wurde im Physikal.-Chem. Institut der E. T. H. in Zürich in den Jahren 1930 und 1931 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. E. Baur ausgeführt, dem ich für seine mannigfachen Ratschläge herzlich danke.

Nachschrift bei der Korrektur.

Im Juni-Heft des Journ. Amer. chem. Soc. (47, 2189—92, 1931) findet sich eine Arbeit von *Corliss R. Kinney* und *David P. Langlois* über die Zersetzung der Benzoesäure in Benzol und Kohlendioxyd und über die Gleichgewichtslage dieser Reaktion. Die Untersuchung ist uns zu spät bekannt geworden, um sie noch zu verwerten. Was die Zersetzung betrifft, stimmen die beiderseitigen Befunde nahe überein, dagegen glauben die amerikanischen Autoren an einem Zn-Cu-Cr-Oxydkontakt bei 300° und etwa 35 Atm. die Bildung von Benzoesäure beobachtet zu haben. Jedoch geben die Autoren selbst an, dass ihre Extrakte und Sublimate nicht rein waren. Deren Kennzeichnung als Benzoesäure scheint kaum hinreichend. Wie im Text erwähnt, hat W. Moser bei 428° und 20° Atm. katalysatorfrei bestimmt keine Benzoesäure erhalten.

E. Baur.

Zürich, Physikal.-chem. Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

Über drei neue Strychnos-alkaloide

von Kurt Warnat.

(29. VII. 31.)

Nach der Entdeckung des Strychnins und Brucins durch *Pelletier* und *Caventou* in den Jahren 1818 und 1819 ist es lange Zeit nicht gelungen, weitere Alkaloide der Strychnosarten zu isolieren. Zwar hat *Boorsma*¹⁾ einige Bemerkungen über ein Nebenalkaloid „Strychnicin“, das er aus javanischen Strychnosblättern gewonnen hat, veröffentlicht. Doch sind seine Angaben ebenso wie die von *H. G. Schäfer*²⁾ über das „Struxin“ aus verdorbenen Ignatiusbohnen recht lückenhaft. Vermutlich haben *Boorsma* und *Schäfer* keine einheitlichen Substanzen in Händen gehabt.

Erst im Jahre 1929 haben *H. Wieland* und *G. Oertel*³⁾ ein wirklich reines drittes Strychnos-alkaloid, das Vomecin, das in Nieder-Ingelheim von *E. Gmelin* aufgefunden worden ist, genau beschrieben.

¹⁾ Bull. Inst. Bot. Buitenzorg Nr. 14, S. 3.

²⁾ J. Am. Pharm. Assoc. 1914 (1), 677.

³⁾ A. 469, 193 (1929).

Ich habe nun aus Strychnin-Restlaugen der Firma *F. Hoffmann-La Roche & Co., Aktiengesellschaft*, Basel, drei weitere Basen isoliert, wodurch die Zahl der bis jetzt bekannten Strychnos-alkaloide auf sechs steigt.

Zwei von diesen Alkaloiden, ich nenne sie α - und β -Colubrin¹⁾, sind nahe verwandt. Sie haben dieselbe Formel $C_{22}H_{24}O_3N_2$. Beide unterscheiden sich vom Strychnin $C_{21}H_{22}O_2N_2$ durch einen Mehrgehalt von CH_2O , der von einer vorhandenen Methoxylgruppe herührt. α - und β -Colubrin stellen also Monomethoxy-strychnine dar und stehen zwischen Strychnin und Brucin. Ein ganz strenger Beweis für die Formulierung beider Alkaloide als Methoxy-strychnin wäre natürlich nur durch stufenweisen Abbau der Molekel zu erbringen. Wenn man aber α - und β -Colubrin mit Strychnin und Brucin vergleicht, kann man feststellen, dass obiger Annahme eine sehr hohe Wahrscheinlichkeit zukommt.

α - und β -Colubrin schmecken sehr bitter und stehen in bezug auf ihre Giftigkeit zwischen Strychnin und Brucin. Die toxische Dosis pro kg Maus intravenös beträgt für Strychnin-hydrochlorid 0,75 mg, für α -Colubrin-hydrochlorid 1,5 mg, für β -Colubrin-hydrochlorid 6,6 mg und für Brucin-sulfat 33,0 mg. Beide drehen die Ebene des polarisierten Lichtes nach links, das α -Colubrin hat etwa die Drehung des Brucins, das β -Colubrin die des Strychnins. Die Schmelzpunkte liegen zwischen denen des Strychnins und Brucins: das α -Colubrin schmilzt bei 184°, das β -Colubrin bei 222°. Reines Strychnin schmilzt nicht, wie in der Literatur²⁾ angegeben, bei 268°, sondern bei 286—288°. Auch die Angaben über die spezifische Drehung des Alkaloides sind revisionsbedürftig. Die Werte von etwa -130° in Alkohol³⁾ sind falsch, Strychnin hat eine spezifische Drehung von -104° in absolutem und -110° in 80-proz. Alkohol.

α - und β -Colubrin sind einsäurige, schwache Basen. Wässrige Lösungen ihrer Salze werden durch Bicarbonat nicht gefällt, ihre Basizität ist also stärker als die des Strychnins. Die wässrigen Lösungen der Salze aus einem Mol Alkaloid und einem Mol einer einbasischen Säure reagieren neutral.

Die neutralen Sulfate beider Basen sind ebenso wie Brucin-sulfat schwerer löslich als die sauren Sulfate und fallen auch aus stark schwefelsauren Lösungen aus. Auch sonst ähneln beide Alkaloide eher dem Brucin. Die freien Basen sind leicht löslich in Alkohol und geben mit 25-proz. Salpetersäure schöne charakteristische Färbungen. Die Alkaloide werden also durch Salpetersäure im Gegensatz zu

¹⁾ Nach *Lignum colubrinum*.

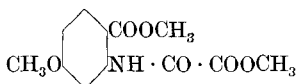
²⁾ *Beilstein*, 3. Aufl., Bd. 3, S. 935.

³⁾ *Henry*, *The plant alkaloids*. II. Aufl., S. 180; *Abderhalden*, *Handbuch der biolog. Arbeitsmethoden*, Abt. I, T. 9, S. 311; *Leuchs und Nitschke*, B. 55, 3173, Anm. (1922).

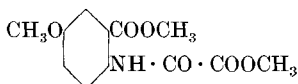
Strychnin genau wie Brucin zerstört, wenn auch vielleicht etwas weniger rasch.

Die naheliegende Annahme, dass die OCH_3 -Gruppen an denselben Stellen wie im Brucin stehen, konnte ich nach der Methode von *E. Späth* und *H. Bretschneider*¹⁾ beweisen. *Späth* und *Bretschneider* haben aus Strychnin die Oxalyl-anthranilsäure und aus Brucin die entsprechende Dimethoxyverbindung gewonnen, die sie synthetisch darzustellen vermochten. Ganz analog waren aus α - und β -Colubrin zwei isomere Monomethoxy-oxalyl-anthranilsäuren zu erwarten, die ich in Gestalt ihrer Dimethylester erhalten habe. Ich habe beide Alkaloide in derselben Weise, wie ich früher²⁾ die Yohimboasäure oxydiert habe, mit Permanganatlösung behandelt. Da mir damals falsche Analysenwerte geliefert worden waren, hatte ich die Säure aus Yohimbin nicht als Oxalyl-anthranilsäure erkannt.

Aus dem α -Colubrin erhielt ich einen Methoxy-oxalyl-anthranilsäure-dimethylester vom Smp. 163° , den ich aus der bekannten 4-Methoxy-anthranilsäure synthetisieren konnte. Aus dem β -Colubrin erhielt ich einen isomeren Ester vom Smp. 176° . Diesen habe ich aus der 5-Methoxy-anthranilsäure hergestellt.



Ester aus α -Colubrin

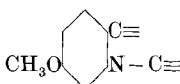


Ester aus β -Colubrin

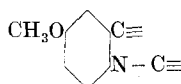
Die Beziehungen der vier Alkaloide Strychnin, α -Colubrin, β -Colubrin, Brucin lassen sich folgendermassen ausdrücken:



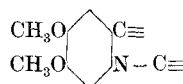
Strychnin



α -Colubrin



β -Colubrin



Brucin

Das dritte neu gefundene Alkaloid ist völlig verschieden von den beiden Colubrinen. Es hat viele Eigenschaften mit dem Strychnin gemeinsam, deshalb nenne ich es Pseudostrychnin. Pseudostrychnin gibt mit Schwefelsäure und Bichromat dieselbe Violettfärbung wie Strychnin. Auch gegen Salpetersäure verhalten sich beide Alkaloide gleich. Pseudostrychnin löst sich fast farblos in 25-proz. Salpetersäure und bleibt unangegriffen. Die untersuchten Salze des Pseudostrychnins haben eine ähnliche Löslichkeit wie die entsprechenden Strychninsalze und krystallisieren mit derselben Menge Krystallwasser. Allerdings reagieren sie in wässriger Lösung sauer, da Pseudostrychnin eine etwas schwächere Base als Strychnin ist. Auch im Geschmack besteht ein grosser Unterschied. Pseudostrychnin schmeckt nicht bitter und ist wenig giftig. Die letale Dosis pro kg Maus intravenös beträgt für Pseudostrychnin-nitrat 100 mg.

¹⁾ B. 63, 2997 (1930).

²⁾ B. 59, 2388 (1926).

Die Formel des Pseudostrychnins konnte noch nicht endgültig festgelegt werden. Am wahrscheinlichsten ist die Formel $C_{21}H_{22}O_3N_2$, doch ist $C_{21}H_{24}O_3N_2$ nicht völlig ausgeschlossen. Beim Kochen des Alkaloids mit Methyl- oder Äthylalkohol tritt anstelle einer Molekel Wasser eine Molekel des betreffenden Alkohols ein. Dieser ist chemisch gebunden und lässt sich auch durch Trocknen über 110° nicht entfernen, wird aber beim Umfällen aus Säure oder durch längeres Kochen mit Wasser wieder abgespalten. Die Alkoholverbindungen haben andere Schmelzpunkte und andere spezifische Drehungen als das gefällte Alkaloid. Pseudostrychnin wird im Gegensatz zu Strychnin von Essigsäure-anhydrid angegriffen und gibt mit Natriumnitrit eine Nitrosoverbindung.

Beschreibung der Versuche.

α -Colubrinbase.

Das Alkaloid krystallisiert aus verdünntem Alkohol, in dem es in der Hitze sehr leicht löslich ist, in weissen glänzenden Krystallen, die ebenso wie Brucin 4 Molekeln Krystallwasser enthalten. Das Krystallwasser entweicht sehr leicht. Die Base gibt mit *Froehde's* Reagens eine schöne Violettfärbung. In 25-proz. nitrithaltiger Salpetersäure löst sich das α -Colubrin zunächst farblos, nach kurzer Zeit tritt eine tief olivgrüne Farbe auf, die nach 15—20 Minuten in ein trübes Dunkelbraun umschlägt. Das krystallwasserhaltige α -Colubrin schmilzt bei raschem Erhitzen in seinem Krystallwasser, wird dann aber wieder fest und hat den Smp. 184° . Die wasserfreie Base schmilzt ebenfalls bei 184° . Das Alkaloid ist leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform.

3,564 mg Subst. gaben 9,489 mg CO_2 und 2,146 mg H_2O

4,569 mg Subst. gaben $0,318\text{ cm}^3\text{ N}_2$ (23° , 728 mm)

0,2000 g Subst. gaben 0,1281 g AgJ

$C_{22}H_{24}O_3N_2$ Ber. C 72,48 H 6,64 N 7,59 OCH_3 8,51%

Gef. „ 72,61 „ 6,74 „ 7,59 „ 8,45%

0,4140 g Subst. gaben 0,0654 g H_2O

$C_{22}H_{24}O_3N_2 + 4 H_2O$ Ber. H_2O 16,51; Gef. H_2O 15,80%

Spezifische Drehung der wasserhaltigen Base:

$[\alpha]_D^{19} = -66,4^\circ$ (80-proz. Alkohol, $c = 2,385$, 2 dm-Rohr, $-3,17^\circ$).

Spezifische Drehung der trockenen Base:

$[\alpha]_D^{19} = -76,5^\circ$ (80-proz. Alkohol, $c = 2,025$, 2 dm-Rohr, $-3,09^\circ$)

α -Colubrin-hydrochlorid.

Das α -Colubrin-hydrochlorid $C_{22}H_{24}O_3N_2 \cdot HCl \cdot 3H_2O$ krystallisiert sehr schön aus Wasser in langen Blättchen. Es löst sich in Wasser bei Zimmertemperatur zu etwa 2%, in kochendem Wasser ist es sehr leicht löslich.

0,6934 g Subst. verloren 0,0820 g
 3,538 mg Subst. gaben 7,497 mg CO₂ und 2,135 mg H₂O
 0,6114 g wasserfreie Subst. verbrauchten 15,20 cm³ 0,1-n. AgNO₃
 $C_{22}H_{24}O_3N_2 \cdot HCl \cdot 3 H_2O$ Ber. H₂O 11,88 C 58,05 H 6,82%
 Gef. „ 11,82 „ 57,79 „ 6,75%
 $C_{22}H_{24}O_3N_2 \cdot HCl$ Ber. HCl 9,11; Gef. HCl 9,13%
 $[\alpha]_D^{18} = -3,1^0$ (80-proz. Alkohol, $c = 1,9425$, 2 dm-Rohr, $-0,12^0$)

α -Colubrin-sulfat.

Auch aus stark schwefelsauren Lösungen des α -Colubrins fällt das neutrale Sulfat $(C_{22}H_{24}O_3N_2)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 10 H_2O$ in glänzenden Blättchen aus.

0,5030 g Subst. verloren 0,0880 g
 0,4150 g wasserfreie Subst. gaben 0,1130 g BaSO₄
 $(C_{22}H_{24}O_3N_2)_2H_2SO_4 \cdot 10 H_2O$ Ber. H₂O 17,88; Gef. H₂O 17,49%
 $(C_{22}H_{24}O_3N_2)_2H_2SO_4$ Ber. H₂SO₄ 11,87; Gef. H₂SO₄ 11,44%

Die Löslichkeiten in Wasser sind ungefähr die gleichen wie die des Hydrochlorids. Das Hydrochlorid ist viel besser darzustellen, da es in größeren Krystallen ausfällt und im Gegensatz zum Sulfat leicht an der Luft trocknet.

β -Colubrin.

Das Alkaloid krystallisiert aus verdünntem Alkohol wasserfrei und schmilzt bei 222°. Es ist leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform. In nitrihaltiger, 25-proz. Salpetersäure löst sich die Base zunächst fast farblos, nach kurzer Zeit tritt eine schöne, orange-gelbe, lange beständige Farbe auf. Die *Froehde*-Reaktion des β -Colubrins ist ähnlich der des α -Colubrins, jedoch nicht so schön.

3,567 mg Subst. gaben 9,454 mg CO₂ und 2,188 mg H₂O
 3,517 mg Subst. gaben 9,330 mg CO₂ und 2,080 mg H₂O
 4,531 mg Subst. gaben 0,306 cm³ N₂ (23°, 732 mm)
 0,2000 g Subst. gaben 0,1320 g AgJ
 $C_{22}H_{24}O_3N_2$ Ber. C 72,48 H 6,64 N 7,59 OCH₃ 8,51%
 Gef. „ 72,29; 72,35 „ 6,86; 6,62 „ 7,50 „ 8,71%
 $[\alpha]_D^{19} = -107,7^0$ (80-proz. Alkohol, $c = 2,465$, 2 dm-Rohr, $-5,31^0$)

β -Colubrin-hydrochlorid.

Das β -Colubrin-hydrochlorid ist in Wasser leicht löslich; die Löslichkeit wird aber durch freie Salzsäure stark herabgedrückt. In 100 cm³ Wasser lösen sich bei Zimmertemperatur etwa 8 g. Das Salz krystallisiert in glänzenden Blättchen mit 1 Molekel Krystallwasser.

0,5288 g Subst. verloren 0,0166 g
 3,532 mg Subst. gaben 8,215 mg CO₂ und 2,141 mg H₂O
 4,577 mg Subst. gaben 0,262 cm³ N₂ (22°, 738 mm)
 0,5176 g Subst. verbrauchten 12,13 cm³ 0,1-n. AgNO₃

$C_{22}H_{24}O_3N_2 \cdot HCl \cdot H_2O$	Ber. H_2O 4,30	C 63,05	H 6,49	N 6,69%
	Gef. „ 3,13	„ 63,43	„ 6,78	„ 6,43%
$C_{22}H_{24}O_3N_2 \cdot HCl$	Ber. HCl 9,11; Gef. HCl 8,82%			
$[\alpha]_D^{18} = -32,7^0$ (Wasser, $c = 3,4075$, 2 dm-Rohr, $-2,23^0$)				

β -Colubrin-sulfat.

Auch das β -Colubrin fällt aus stark schwefelsauren Lösungen als neutrales Sulfat $(C_{22}H_{24}O_3N_2)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 9H_2O$ in langen Prismen aus.

0,5374 g Subst. verloren	0,0848 g
0,7424 g Subst. verloren	0,1157 g
0,4942 g wasserfreie Subst. gaben	0,1360 g $BaSO_4$
$(C_{22}H_{24}O_3N_2)_2H_2SO_4 \cdot 9H_2O$	Ber. H_2O 16,29; Gef. H_2O 15,78; 15,59%
$(C_{22}H_{24}O_3N_2)_2H_2SO_4$	Ber. H_2SO_4 1,87; Gef. H_2SO_4 11,55%

Methoxy-oxalyl-anthranilsäure-dimethylester vom Smp. 176° aus β -Colubrin.

10 g β -Colubrin wurden unter Erwärmen in 400 cm³ Wasser und 10 cm³ 20-proz. Schwefelsäure gelöst. Dann wurde die überschüssige Säure mit Soda abgestumpft und unter Rühren bei 50° eine 50° warme Lösung von 50 g Kaliumpermanganat in 1 Liter Wasser innerhalb $\frac{1}{4}$ Stunde zugesetzt. Nach weiterem halbstündigem Rühren wurden 5 g wasserfreies Natriumcarbonat und noch weitere 35 g Permanganat in 800 cm³ Wasser zugegeben. Diese Permanganatlösung wurde langsamer, im Laufe von 2 Stunden zugetropft. Nach Zusatz von 5 g Soda wurde das Rühren noch 3 Stunden fortgesetzt. Die dann noch vorhandene schwache Permanganatfärbung wurde durch Zusatz von 2 g Natriumsulfit beseitigt und die warme Lösung durch Absaugen vom Braunstein befreit. Der Braunstein wurde mit 1 Liter Wasser ausgekocht. Die vereinigten Filtrate wurden im Vakuum auf 300 cm³ eingedampft. Durch Zusatz von überschüssiger Salzsäure wurden die Säuren in Freiheit gesetzt und durch Schütteln mit Äther (8 \times 100 cm³) gewonnen. Der Äther wurde mit Natriumsulfat getrocknet und abgedampft.

Der Ätherrückstand wurde mit einer ätherischen Diazomethanlösung, die durch Destillation von 10 cm³ Nitroso-methyl-urethan in 200 cm³ Äther mit 50 cm³ 20-proz. methylalkoholischer Kalilauge erhalten worden war, übergossen. Unter Stickstoffentwicklung trat sofort Methylierung ein. Nach 2-tägigem Stehen der Lösung hatte sich ein Teil des entstandenen Esters krystallinisch abgeschieden. Das überschüssige Diazomethan wurde mit dem Äther abgedampft und der Rohester mit 10 cm³ Methylalkohol verrieben und dann abgesaugt. Erhalten wurden 0,4 g vom Smp. 174—175° = 5,5% der Theorie.

Der Rohester wurde aus 40 cm³ Methylalkohol umkrystallisiert, wodurch der Schmelzpunkt auf 176° stieg, der sich bei weiterem Umkrystallisieren nicht mehr veränderte. Der so erhaltene Methoxy-oxalyl-anthranilsäure-dimethylester ist unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Äther und Alkohol, schwerer in Methylalkohol.

3,524 mg Subst. gaben	6,995 mg CO ₂ und	1,573 mg H ₂ O	
4,654 mg Subst. gaben	0,221 cm ³ N ₂ (26°, 746,5 mm)		
1,144 mg Subst. gaben	2,888 mg AgJ		
C ₁₂ H ₁₃ O ₆ N	Ber. C 53,91	H 4,90	N 5,24 OCH ₃ 34,82%
	Gef. „ 54,13	„ 4,99	„ 5,32 „ 33,35%

Synthese des 5-Methoxy-oxalyl-anthranilsäure-dimethylesters.

5-Methoxy-anthranilsäure wurde nach *Friedländer*¹⁾ aus 5-Oxy-anthranilsäure hergestellt und mit methylalkoholischer Salzsäure verestert. 3 g 5-Methoxy-anthranilsäure wurden mit 30 cm³ methylalkoholischer Salzsäure 1 Stunde gekocht und am nächsten Tag im Vakuum eingedampft. Das Ester-hydrochlorid wurde mit Soda-lösung zersetzt und der Ester in Äther aufgenommen. Die nach dem Trocknen und Abdampfen des Äthers zurückbleibenden 0,8 g Roh-ester wurden mit 1 g wasserfreier Oxalsäure verrieben und 15 Minuten auf 120—130° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Schmelze mit Wasser verrieben und die ausgefallene Rohsäure abgesaugt. Durch Lösen in verdünntem Ammoniak und Fällen mit Salzsäure wurde sie gereinigt. Nach dem Trocknen wurde sie mit überschüssiger Diazomethanolösung zum 5-Methoxy-oxalyl-anthranilsäure-dimethylester methyliert. Dieser ist identisch mit dem Methoxy-oxalyl-anthranilsäure-dimethylester aus β -Colubrin. Er schmilzt bei 176° und gibt mit dem Ester aus β -Colubrin keine Depression.

3,718 mg Subst. gaben	7,320 mg CO ₂ und	1,740 mg H ₂ O	
4,434 mg Subst. gaben	0,208 cm ³ N ₂ (20°, 745 mm)		
2,202 mg Subst. gaben	5,618 mg AgJ		
C ₁₂ H ₁₃ O ₆ N	Ber. C 53,91	H 4,90	N 5,24 OCH ₃ 34,82%
	Gef. „ 53,70	„ 5,24	„ 5,36 „ 33,71%

Methoxy-oxalyl-anthranilsäure-dimethylester vom Smp. 163° aus α -Colubrin.

10 g α -Colubrin wurden genau so oxydiert und aufgearbeitet wie oben beim β -Colubrin beschrieben. Der gewonnene Rohester wog aber nur 0,2 g = 2,7% der Theorie. Er schmolz bei 160—161° und wurde zweimal aus Methylalkohol (20 + 15 cm³) umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt stieg nach der ersten Krystallisation auf 163°. Er erhöhte sich dann nicht mehr. Dieser Ester vom Smp. 163° ist leichter löslich in Äther, Alkohol und Methylalkohol als der isomere Ester vom Smp. 176°.

¹⁾ B. 49, 933 (1916).

3,462 mg	Subst. gaben	6,819 mg	CO ₂ und	1,700 mg	H ₂ O
4,627 mg	Subst. gaben	0,219 cm ³	N ₂ (26°, 746,5 mm)		
3,916 mg	Subst. gaben	10,549 mg	AgJ		
C ₁₂ H ₁₃ O ₆ N	Ber. C	53,91	H 4,90	N 5,24	OCH ₃ 34,82%
	Gef. „	53,72	„ 5,49	„ 5,31	„ 35,59%

Synthese des 4-Methoxy-oxalyl-anthranilsäure-dimethylesters.

4-Methoxy-anthranilsäure wurde nach *Ullmann* und *Dootson*¹⁾ aus p-Toluidin hergestellt und durch Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure verestert. 0,8 g roher 4-Methoxy-anthranilsäure-methylester wurden mit 0,8 g wasserfreier Oxalsäure verrieben und 15 Minuten auf 120° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Schmelze mit Wasser versetzt und die unlösliche Rohsäure abgesaugt. Sie wurde in verdünntem Ammoniak gelöst, filtriert und wieder mit Salzsäure gefällt. Zur Analyse wurde die Säure über das schwer lösliche Natriumsalz gereinigt. Sie schmilzt, aus dem Natriumsalz durch Salzsäure gefällt, bei 185°.

3,677 mg	Subst. gaben	7,058 mg	CO ₂ und	1,464 mg	H ₂ O
4,446 mg	Subst. gaben	0,231 cm ³	N ₂ (27°, 736 mm)		
2,138 mg	Subst. gaben	3,936 mg	AgJ		
C ₁₁ H ₁₁ O ₆ N	Ber. C	52,15	H 4,35	N 5,53	OCH ₃ 24,50%
	Gef. „	52,35	„ 4,46	„ 5,72	„ 24,32%

Die trockene Estersäure wurde mit einer ätherischen Lösung von Diazomethan einen Tag lang stehen gelassen. Nach dem Abdampfen des Äthers wurde der rohe Diester aus Methylalkohol umkrystallisiert. Er schmolz bei 163° und gab mit dem Diester aus α -Colubrin keine Depression.

3,622 mg	Subst. gaben	7,182 mg	CO ₂ und	1,648 mg	H ₂ O
4,427 mg	Subst. gaben	0,202 cm ³	N ₂ (27°, 737 mm)		
0,0812 g	Subst. gaben	0,2122 g	AgJ		
C ₁₂ H ₁₃ O ₆ N	Ber. C	53,91	H 4,90	N 5,24	OCH ₃ 34,82%
	Gef. „	54,08	„ 5,09	„ 5,03	„ 34,50%

Pseudostrychnin.

Das Pseudostrychnin stellt ein fein krystallinisches, fast geschmackloses, weisses Pulver dar, das bei 266—268° unter Zersetzung schmilzt. Das Alkaloid ist unlöslich in Äther, sehr wenig löslich in Benzol und Aceton, etwas leichter in Chloroform. Ein Teil löst sich in etwa 35 Teilen Chloroform. Das Pseudostrychnin gibt dieselbe Violettfärbung mit Schwefelsäure und Bichromat wie Strychnin. In Salpetersäure löst es sich wie Strychnin farblos oder mit sehr schwach gelber Farbe.

¹⁾ B. 51, 19 (1918).

3,508 mg Subst. gaben 9,228 mg CO₂ und 2,042 mg H₂O
 3,654 mg Subst. gaben 9,619 mg CO₂ und 2,179 mg H₂O
 3,563 mg Subst. gaben 9,346 mg CO₂ und 2,174 mg H₂O
 3,601 mg Subst. gaben 9,508 mg CO₂ und 2,100 mg H₂O
 4,578 mg Subst. gaben 0,341 cm³ N₂ (25°, 738 mm)
 4,491 mg Subst. gaben 0,327 cm³ N₂ (21°, 733 mm)

C₂₁H₂₃O₃N₂ Ber. C 71,96 H 6,28 N 8,00%
 Gef. „, 71,74; 71,79; 71,54; 72,01 „, 6,51; 6,67; 6,83; 6,52 „, 8,28; 8,15%

Spezifische Drehung des Pseudostrychnins:

in abs. Alkohol $[\alpha]_D^{25} = -43,8^\circ$ ($c = 0,4225$, 2 dm-Rohr, $-0,37^\circ$)
 $[\alpha]_D^{26} = -44,2^\circ$ ($c = 0,44$, 2 dm-Rohr, $-0,39^\circ$)
 in 80-proz. Alkohol $[\alpha]_D^{25} = -57,1^\circ$ ($c = 0,875$, 2 dm-Rohr, $-1,00^\circ$)
 $[\alpha]_D^{23} = -58,0^\circ$ ($c = 0,655$, 2 dm-Rohr, $-0,76^\circ$)
 in Chloroform $[\alpha]_D^{25} = -85,9^\circ$ ($c = 0,425$, 2 dm-Rohr, $-0,73^\circ$)
 $[\alpha]_D^{26} = -85,5^\circ$ ($c = 1,714$, 2 dm-Rohr, $-2,93^\circ$)

Methyl-pseudostrychnin.

Löst man das Pseudostrychnin in heissem Methylalkohol, so krystallisieren beim Erkalten sehr schöne Nadeln aus, die jedoch einen anderen Schmelzpunkt (195°) haben, der sich bei weiterem zweimaligem Umkrystallisieren auf 198—200° erhöht. Die Krystalle enthalten Methylalkohol, der an Stelle von 1 Mol Wasser in die Molekel eingetreten ist. Dieser Methylalkohol ist chemisch gebunden und durch Erhitzen auf 110° nicht zu entfernen.

3,515 mg Subst. gaben 9,243 mg CO₂ und 2,145 mg H₂O
 3,562 mg Subst. gaben 9,376 mg CO₂ und 2,133 mg H₂O
 3,630 mg Subst. gaben 9,569 mg CO₂ und 2,139 mg H₂O
 4,636 mg Subst. gaben 0,329 cm³ N₂ (27°, 736 mm)
 0,2352 g Subst. gaben 0,1420 g AgJ

C₂₁H₂₆O₂N₂ · CH₄O Ber. C 72,48 H 6,64 N 7,69 OCH₃ 8,51%
 Gef. „, 71,71; 71,79; 71,89 „, 6,83; 6,70; 6,59 „, 7,82 „, 7,97%

Das Alkaloid ist jetzt viel leichter löslich in Chloroform; 1 Teil Methyl-pseudostrychnin löst sich in 2½ Teilen Chloroform. Das Methyl-pseudostrychnin hat eine andere spezifische Drehung:

in abs. Methylalkohol $[\alpha]_D^{25} = -49,9^\circ$ ($c = 0,812$, 2 dm-Rohr, $-0,81^\circ$)
 in abs. Äthylalkohol $[\alpha]_D^{28} = -54,0^\circ$ ($c = 0,805$, 2 dm-Rohr, $-0,87^\circ$)
 in 80-proz. Äthylalkohol $[\alpha]_D^{26} = -59,3^\circ$ ($c = 0,725$, 2 dm-Rohr, $-0,86^\circ$)
 in Chloroform $[\alpha]_D^{27} = -70,0^\circ$ ($c = 1,175$, 2 dm-Rohr, $-1,64^\circ$)
 $[\alpha]_D^{25} = -70,1^\circ$ ($c = 2,224$, 2 dm-Rohr, $-3,12^\circ$)

Löst man das Methyl-pseudostrychnin in verdünnter Salzsäure und fällt die Base durch Zusatz von Alkali wieder aus, so erhält

man das methylfreie Alkaloid vom Smp. 268° zurück. Ebenso wird der Methylalkohol durch längeres Kochen mit Wasser entfernt.

Mit Diazomethan lässt sich das gefällte Pseudostrychnin in Chloroformlösung nicht zum Methyl-pseudostrychnin methylieren.

Äthyl-pseudostrychnin.

Krystallisiert man Pseudostrychnin aus absolutem Äthylalkohol um, so erhält man eine dem Methylderivat entsprechende Äthylverbindung, die bei 224—225° schmilzt. Diese ist ebenfalls sehr leicht löslich in Chloroform, ein Teil löst sich in 3 Teilen Chloroform.

3,577 mg Subst. gaben 9,498 mg CO₂ und 2,264 mg H₂O

4,547 mg Subst. gaben 0,298 cm³ N₂ (27°, 741 mm)

0,2090 g Subst. gaben 0,1204 g AgJ

C ₂₁ H ₂₆ O ₂ N ₂ · C ₂ H ₆ O	Ber. C 72,98	H 6,93	N 7,40	OC ₂ H ₅ 11,88%
	Gef. „ 72,42	„ 7,08	„ 7,27	„ 11,09%

Spezifische Drehung des Äthyl-pseudostrychnins:

in abs. Methylalkohol $[\alpha]_D^{25} = -47,7^{\circ}$ ($c = 0,692$, 2 dm-Rohr, $-0,66^{\circ}$)

in abs. Äthylalkohol $[\alpha]_D^{28} = -45,2^{\circ}$ ($c = 0,642$, 2 dm-Rohr, $-0,58^{\circ}$)

$[\alpha]_D^{26} = -44,2^{\circ}$ ($c = 0,5425$, 2 dm-Rohr, $-0,48^{\circ}$)

in 80-proz. Äthylalkohol $[\alpha]_D^{26} = -53,0^{\circ}$ ($c = 0,67$, 2 dm-Rohr, $-0,71^{\circ}$)

$[\alpha]_D^{28} = -54,4^{\circ}$ ($c = 0,854$, 2 dm-Rohr, $-0,93^{\circ}$)

in Chloroform $[\alpha]_D^{28} = -56,8^{\circ}$ ($c = 3,69$, 2 dm-Rohr, $-4,19^{\circ}$)

Auch die Äthylverbindung wird durch zweistündiges Kochen mit Wasser oder Umfällen aus Säure zersetzt und das Alkaloid vom Smp. 266—268° zurückgewonnen.

Pseudostrychnin-hydrochlorid.

Das Pseudostrychnin-hydrochlorid C₂₁H₂₂O₃N₂ · HCl · 2 H₂O krystallisiert aus Wasser in dicken schweren Krystallen. Es löst sich bei Zimmertemperatur in Wasser zu etwa 3%, in der Hitze ist es viel leichter löslich. Man kann 100 g aus 200 cm³ Wasser umkrystallisieren. Die wässerigen Lösungen reagieren schwach sauer gegen Lackmus.

0,5218 g Subst. verloren 0,0460 g

3,612 mg Subst. gaben 7,926 mg CO₂ und 2,196 mg H₂O

3,519 mg Subst. gaben 7,699 mg CO₂ und 2,050 mg H₂O

0,5218 g Subst. verbrauchten 12,37 cm³ 0,1-n. AgNO₃

C ₂₁ H ₂₂ O ₃ N ₂ · HCl · 2 H ₂ O	Ber. H ₂ O 8,52	C 59,62	H 6,43	HCl 8,63%
	Gef. „ 8,81	„ 59,85; 59,67	„ 6,80; 6,52	„ 8,67%

Spezifische Drehung:

in Wasser $[\alpha]_D^{19} = +3,9^{\circ}$ ($c = 1,024$, 2 dm-Rohr, $+0,08^{\circ}$)

$[\alpha]_D^{24} = +3,1^{\circ}$ ($c = 1,94$, 2 dm-Rohr, $+0,12^{\circ}$)

in 80-proz. Alkohol $[\alpha]_D^{24} = +8,3^{\circ}$ ($c = 2,352$, 2 dm-Rohr, $+0,39^{\circ}$)

Pseudostrychnin-nitrat.

Pseudostrychnin-nitrat krystallisiert ebenso wie Strychnin-nitrat wasserfrei. Es ist etwas schwerer löslich in Wasser als Strychnin-nitrat.

$$\alpha_D^{28} = +7,6^{\circ} \text{ (80-proz. Alkohol, } c = 1,766, 2 \text{ dm-Rohr, } +0,27^{\circ})$$

Nitroso-pseudostrychnin.

3 g Pseudostrychnin-hydrochlorid wurden in 100 cm³ Wasser gelöst und 5 cm³ 10-proz. Salzsäure zugesetzt. Nach Zugabe von Natriumnitritlösung entstand sofort ein weisser Niederschlag, der abgesaugt, ausgewaschen und getrocknet 2,65 g wog. Der Körper wurde zweimal aus 80-proz. Alkohol umkrystallisiert. Smp. 292 bis 294°. Er ist sehr schwer löslich in Äther, Benzol, Alkohol und Methylalkohol, etwas leichter in Chloroform.

3,596 mg Subst. gaben 8,828 mg CO₂ und 1,861 mg H₂O

4,476 mg Subst. gaben 0,423 cm³ N₂ (24°, 742 mm)

C₂₁H₂₁O₄N₃ Ber. C 66,43 H 5,59 N 11,07%

Gef. „ 66,95 „ 5,79 „ 10,60%

$$\alpha_D^{19} = +223,8^{\circ} \text{ (Chloroform, } c = 1,0925, 2 \text{ dm-Rohr, } +4,89^{\circ})$$

Spezifische Drehung des Strychnins purum cryst. „Roche“:

in abs. Alkohol $[\alpha]_D^{18} = -104,3^{\circ} \text{ (} c = 0,254, 2 \text{ dm-Rohr, } -0,53^{\circ})$

in 80-proz. Alkohol $[\alpha]_D^{20} = -109,9^{\circ} \text{ (} c = 0,968, 2 \text{ dm-Rohr, } -2,11^{\circ})$

in Chloroform $[\alpha]_D^{18} = -139,3^{\circ} \text{ (} c = 2,247, 2 \text{ dm-Rohr, } -6,26^{\circ})$

Basel, Labor. d. F. Hoffmann-La Roche & Co., A.-G.

Über Betaine des Camphers I

von Hans Rupe und Werner Flatt.

(20. VIII. 31.)

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war in erster Linie der, optisch aktive Betaine kennen zu lernen, denn da diese Verbindungen nach den schönen Arbeiten von Willstätter¹⁾ und besonders von Pfeiffer²⁾ zweifellos als Dipolverbindungen aufgefasst werden müssen, so erwarteten wir von der polarimetrischen Untersuchung bzw. der Bestimmung der Rotationsdispersion allerlei nützliche Aufschlüsse zu erhalten.

¹⁾ Willstätter, B. 35, 584 (1902).

²⁾ Pfeiffer, B. 55, 1762 (1922).

Pseudostrychnin-nitrat.

Pseudostrychnin-nitrat krystallisiert ebenso wie Strychnin-nitrat wasserfrei. Es ist etwas schwerer löslich in Wasser als Strychnin-nitrat.

$$\alpha_D^{28} = +7,6^{\circ} \text{ (80-proz. Alkohol, } c = 1,766, 2 \text{ dm-Rohr, } +0,27^{\circ})$$

Nitroso-pseudostrychnin.

3 g Pseudostrychnin-hydrochlorid wurden in 100 cm³ Wasser gelöst und 5 cm³ 10-proz. Salzsäure zugesetzt. Nach Zugabe von Natriumnitritlösung entstand sofort ein weisser Niederschlag, der abgesaugt, ausgewaschen und getrocknet 2,65 g wog. Der Körper wurde zweimal aus 80-proz. Alkohol umkrystallisiert. Smp. 292 bis 294°. Er ist sehr schwer löslich in Äther, Benzol, Alkohol und Methylalkohol, etwas leichter in Chloroform.

3,596 mg Subst. gaben 8,828 mg CO₂ und 1,861 mg H₂O

4,476 mg Subst. gaben 0,423 cm³ N₂ (24°, 742 mm)

C₂₁H₂₁O₄N₃ Ber. C 66,43 H 5,59 N 11,07%

Gef. „ 66,95 „ 5,79 „ 10,60%

$$\alpha_D^{19} = +223,8^{\circ} \text{ (Chloroform, } c = 1,0925, 2 \text{ dm-Rohr, } +4,89^{\circ})$$

Spezifische Drehung des Strychnins purum cryst. „Roche“:

in abs. Alkohol $[\alpha]_D^{18} = -104,3^{\circ} \text{ (} c = 0,254, 2 \text{ dm-Rohr, } -0,53^{\circ})$

in 80-proz. Alkohol $[\alpha]_D^{20} = -109,9^{\circ} \text{ (} c = 0,968, 2 \text{ dm-Rohr, } -2,11^{\circ})$

in Chloroform $[\alpha]_D^{18} = -139,3^{\circ} \text{ (} c = 2,247, 2 \text{ dm-Rohr, } -6,26^{\circ})$

Basel, Labor. d. F. Hoffmann-La Roche & Co., A.-G.

Über Betaine des Camphers I

von Hans Rupe und Werner Flatt.

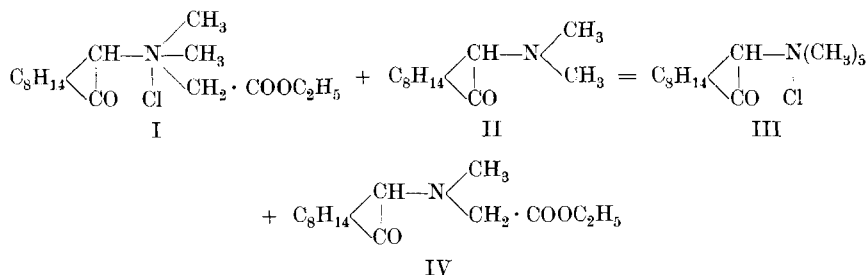
(20. VIII. 31.)

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war in erster Linie der, optisch aktive Betaine kennen zu lernen, denn da diese Verbindungen nach den schönen Arbeiten von Willstätter¹⁾ und besonders von Pfeiffer²⁾ zweifellos als Dipolverbindungen aufgefasst werden müssen, so erwarteten wir von der polarimetrischen Untersuchung bzw. der Bestimmung der Rotationsdispersion allerlei nützliche Aufschlüsse zu erhalten.

¹⁾ Willstätter, B. 35, 584 (1902).

²⁾ Pfeiffer, B. 55, 1762 (1922).

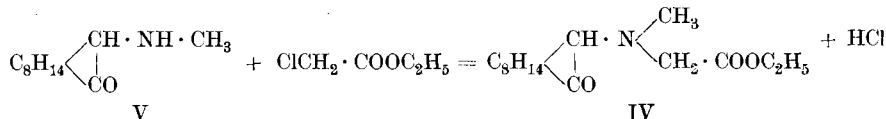
Wir gingen zunächst vom Dimethyl-aminocampher aus, für welchen eine bequeme Darstellungsweise ausgearbeitet wurde. Nun versuchten wir an diese tertiäre Base Chloressigsäure-äthylester anzulagern; in der Kälte erfolgte kaum eine Anlagerung, beim Erwärmen aber unter Druck auf 160—170° entstanden zwei Verbindungen, eine feste, weisse, krystalline Masse und ein Öl von ziemlich stark basischen Eigenschaften, das sich unter vermindertem Druck destillieren liess. Der feste weisse Körper lieferte beim Umkrystallisieren aus Essigester und Alkohol das Chlorhydrat des Dimethyl-aminocamphers, erst eine spätere genaue Untersuchung zeigte, dass die ursprüngliche Verbindung zum Teil aus quaternärem Trimethyl-camphoryl-ammoniumchlorid bestand, welches durch Umkrystallisation aus Essigester-Alkohol, wahrscheinlich unter Abspaltung von Methylalkohol, in Dimethylamino-campher übergegangen war. Um die Konstitution des fraglichen Kondensationsproduktes aufzuklären, wurde mit Bariumhydroxyd erwärmt, wodurch Verseifung eintrat und, allerdings nur in einem einzigen Falle, das schön krystallisierende Bariumsalz einer Aminosäure entstand. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure entstand ein prachtvoll krystallisierendes Nitrosamin, sodass wir längere Zeit glaubten, wir hätten es mit einer sekundären Base zu tun. Das oben erwähnte basische Öl wurde nun mit Methyljodid oder Methylbromid auf 100° im Rohr erwärmt. Dabei konnte in dem einen Falle Jodessigester, im andern Falle Bromessigester mit aller Sicherheit nachgewiesen werden (siehe den experimentellen Teil) und daneben in beiden Fällen eine wasserlösliche Substanz, welche vermittels ihres Perchlorates als Trimethyl-camphoryl-ammoniumjodid bzw. -bromid III identifiziert werden konnte. Damit war die Konstitution dieser öligen Base aufgeklärt. Die Einwirkung von Chloressigsäure-äthylester verlief folgendermassen:



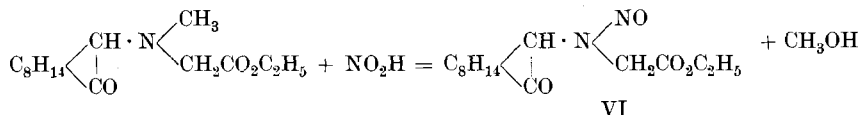
Zunächst findet normale Anlagerung statt zu einem Chlorid des Camphoryl-dimethyl-glycinesters I, aber auf dieses Anlagerungsprodukt wirkt eine zweite Molekel Dimethyl-aminocampher II ein unter Bildung von Trimethyl-camphoryl-ammoniumchlorid III einerseits und Camphoryl-methyl-

aminoessigsäure-äthylester IV andererseits, und aus diesem Ester besteht das basische flüssige Reaktionsprodukt¹⁾.

Die Konstitution des Camphoryl-methyl-aminoessigesters konnte auch dadurch sichergestellt werden, dass genau die gleiche Verbindung bei der Einwirkung von Chloressigsäure-äthylester auf Monomethyl-aminocampher V erhalten werden konnte:



Unerklärlich blieb noch zunächst die Konstitution des schön krystallisierenden oben erwähnten Nitrosamins. Wir fanden später, dass dieser Körper identisch war mit einer schon von *Einhorn* und *Jahn*²⁾ beschriebenen Verbindung VI, die durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Camphoryl-aminoessigsäure-äthylester dargestellt worden war. In unserem Falle ist also eine Methylgruppe durch den Nitrosoest verdrängt worden:



Dieser Fall dürfte ziemlich selten sein und da uns keine Analogie bekannt war, so wandten wir uns an einen ausgezeichneten Kenner dieses Gebietes, Herrn Prof. *E. Bamberger*, welcher die grosse Freundlichkeit hatte, uns mitzuteilen, dass ihm einmal ein solcher Fall: Verdrängung von Methyl durch die Nitrosogruppe beim β -Anisoyl-methyl-phenylhydrazid begegnet sei³⁾.

Ganz analog wie die Reaktion mit Chloressigsäure-äthylester verlief auch die mit dem Methylester, jedoch sei erwähnt, dass eine kleine Menge Dimethylamino-campher-chlorhydrat bei längerer Einwirkung von Chloressigsäure-estern auf Aminocampher bei Zimmertemperatur entstand.

¹⁾ Diese Reaktionen stehen vollkommen im Einklang mit den von *E. Wedekind* schon vor längerer Zeit gemachten Erfahrungen (B. **35**, 766 und 3580 (1902)); seine Arbeiten waren uns zunächst entgangen. Wir wurden erst später darauf aufmerksam, als wir die Konstitution unserer Körper schon aufgeklärt hatten, weil wir anfangs in einer ganz anderen Richtung glauben suchen zu müssen.

²⁾ B. **35**, 3662 (1902).

³⁾ *Bamberger* und *Pemsel*, B. **36**, 361–367 (1903).

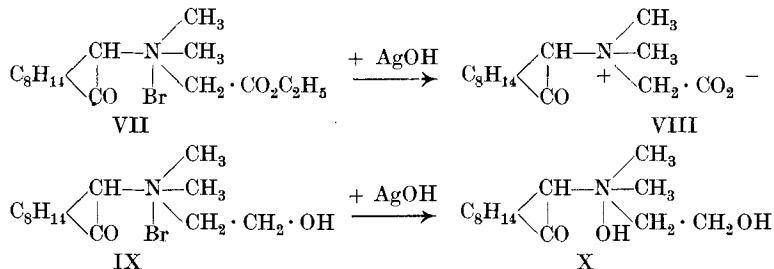
Professor *Bamberger* macht dazu die interessante Bemerkung: „Ich glaube, dass der Vorgang



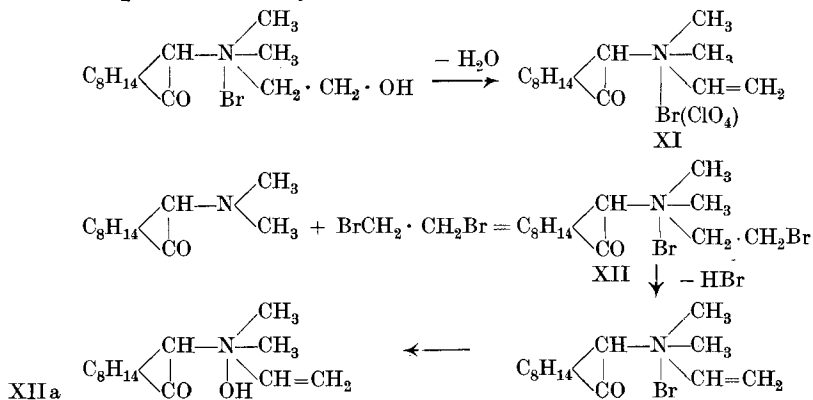
reversibel ist und die rechte Seite praktisch nicht in Erscheinung tritt — nur in Ausnahmefällen, wie zum Beispiel bei Ihnen.“

Im Gegensatz zum Chloressigsäure-ester lagert sich Brom-essigsäure-ester schon beim Stehen bei Raumtemperatur rasch an Dimethyl-aminocampher an. Hier entsteht das normale Bromhydrat des Camphoryl-dimethyl-glycin-äthylesters VII, aus welchem mit feuchtem Silberoxyd das Camphoryl-betain VIII dargestellt werden konnte. Bemerkenswert ist ferner, dass hier nur unter Verwendung eines grossen Überschusses von Silberoxyd das Brom vollkommen herausgenommen werden konnte. Über die Eigenschaften des Betains siehe exp. Teil.

Wurde Dimethyl-aminocampher längere Zeit mit Äthylenbromhydrin auf dem Wasserbad erwärmt, so entstand Camphoryl-dimethyl-oxyäthyl-ammoniumbromid (Bromhydrat des Camphoryl-cholins) IX, eine ziemlich zersetzliche Verbindung, welche mit Silberoxyd in Camphoryl-cholin X umgewandelt werden konnte (Camphoryl-dimethyl-oxyäthyl-ammoniumhydroxyd, konnte durch ein Goldsalz charakterisiert werden):



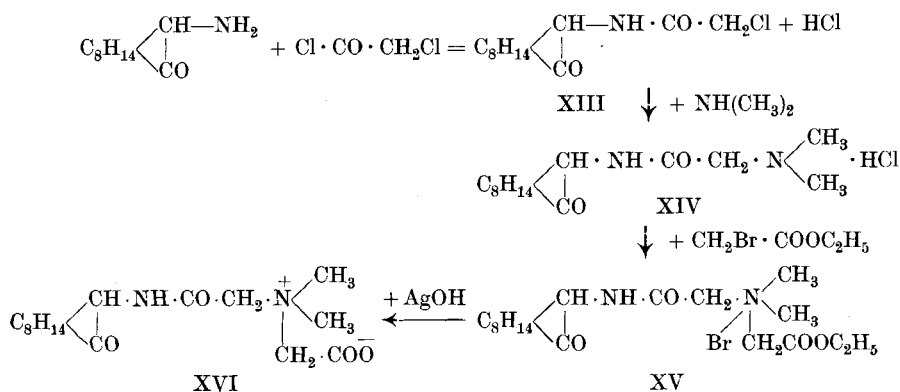
Wurde das eben erwähnte Bromhydrat oder auch die freie Camphoryl-cholinbase mit konz. Salzsäure mehrmals auf dem Wasserbade eingedampft, so konnte Vinyl-dimethyl-camphoryl-ammoniumhydroxyd (das HBr-Salz) XI mit Hilfe seines schön krystallisierenden Perchlorates erhalten werden, und derselbe Körper konnte auch dargestellt werden durch Erwärmen von Dimethylaminocampher mit Äthylenbromid im Rohr auf 100°.



Das zunächst entstandene Ammoniumbromidderivat XII konnte nicht ganz rein erhalten werden, doch lieferte es mit Silberoxyd einen stark basischen Körper, der mit Überchlorsäure dasselbe schön krystallisierende Camphoryl-neurin-perchlorat ergab. Bei der Darstellung des Camphoryl-neurins durch Erwärmen des Cholins mit Salzsäure konnte noch in kleiner Menge eine zweite Substanz mit Hilfe ihres Perchlorates isoliert werden, deren Konstitution wir aber noch nicht aufklären konnten¹⁾.

Dieses Neurin konnte noch durch das Goldkomplexsalz charakterisiert werden.

Versuche mit Chloracetyl-aminocampher: Chloracetylchlorid reagiert leicht mit Aminocampher unter Bildung einer Chloracetylverbindung XIII, eine dicke, zähflüssige Masse, aber gut unter vermindertem Drucke zu destillieren. Daraus entstand mit Dimethylamin eine neue, stark basische Verbindung (XIV), der Dimethylamino-acetyl-aminocampher. Sie lagerte Bromessigester unter starker Wärmeentwicklung momentan an, wobei das Bromhydrat des (Acet-amino-camphoryl)-dimethylamino-essigsäure-äthylesters entstand²⁾ XV:

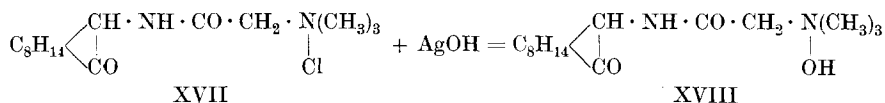


Aus der wässrigen Lösung des Bromides konnte mit Silberoxyd — diesmal mit der berechneten Menge — das neue Betain dargestellt werden, (Acet-amino-camphoryl)-betain XVI. Der schön krystallisierende Körper zeichnet sich durch eine auffallende Schwerlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln und besonders auch in Wasser aus.

¹⁾ Nach neueren Ansichten scheinen die älteren Angaben, nach welchen Cholin durch Erhitzen mit Salzsäure oder Barytwasser in Neurin übergeht, nicht richtig zu sein (vgl. *Beilstein* IV, 279).

²⁾ Der Unterschied im Verhalten der beiden tertiären Campherbasen gegenüber Bromessigester ist sehr charakteristisch: Dimethylamino-campher lagert diesen erst beim Erwärmen auf 100° oder bei mehrtägigem Stehen bei Raumtemperatur an, und Dimethylamino-acetyl-aminocampher fast momentan unter starker spontaner Erwärmung.

Wurde Chloracetyl-aminocampher mit Trimethylamin in Reaktion gebracht, so entstand ein gut krystallisierendes quaternäres Ammoniumchlorid: (Acet-amino-camphoryl)-trimethyl-ammoniumchlorid (Dimethylamino-acetyl-aminocampherchlormethylat) XVII:



Mit Perchlorsäure entsteht daraus ein schönes Perchlorat, ebenso konnte ein Goldkomplexsalz davon dargestellt werden. Mit Silberoxyd behandelt, lieferte uns das Chlorid die quaternäre Ammoniumbase: (Acet-amino-camphoryl)-trimethyl-ammoniumhydroxyd XVIII, eine stark alkalisch reagierende amorphe Substanz.

Optische Untersuchungen.

Bei der optischen Untersuchung hatten wir ganz verschiedene Typen vor uns, Verbindungen mit dreiwertigem Stickstoff und mit fünfwertigem Stickstoff, Salze und freie Basen. Zudem waren die Verhältnisse von Lösungsmitteln und Konzentrationen etwas verschieden, sodass bei Vergleichen Vorsicht geboten ist. Wir glauben trotzdem auf Grund der Bestimmung der Rotationsdispersion einige nicht uninteressante Tatsachen gefunden zu haben.

Beim Übergang von Camphoryl-dimethyl-ammonium-bromid-essigsäure-äthylester VII in das Camphoryl-betaïn VIII zeigte sich eine bemerkenswerte Zunahme der spezifischen Drehung, für die D-Linie 8,8°, zweifellos hat dieses Betaïn (mit Ausnahme des ungesättigten Neurins) die stärkste Drehung unter den von uns untersuchten Substanzen.

Interessant sind die beiden Verbindungen mit einem zweiten Stickstoffatom, also der (Acet-amino-camphoryl)-dimethyl-ammonium-bromid-essigsäure-äthylester XV und das aus diesem dargestellte (Acet-amino-camphoryl)-betaïn XVI. Der erstere hat eine so schwache Drehung, dass wir diese nur für zwei Wellenlängen bestimmt haben, denn nach den Untersuchungen von R. Rinderknecht¹⁾ wissen wir, dass die Berechnung der Konstanten bei Zugrundelegung eines Ablesungsfehlers von $\pm 0,02$ nicht mehr zuverlässig ist, wenn die abgelesene Drehung unter $[\alpha]_D = 4^\circ$ geht.

Etwas grösser sind die Ablesungen des (Aceto-amino-camphoryl)-betains, doch auch diese Drehung ist sehr schwach. Soweit wir bis jetzt beurteilen können, dürften diese beiden Körper eine anormale Rotationsdispersion aufweisen. Eine allerdings etwas approximative

¹⁾ Helv. 8, 179 (1925).

Beurteilung der Rotationsdispersion haben wir in der Zahl für den Quotienten $\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$, der mit Ausnahme der beiden eben genannten Verbindungen für alle hier untersuchten Körper eine erfreuliche Übereinstimmung zeigt, im Mittel 2,06. Diese Zahl entfernt sich allerdings nicht unbedeutend von den bisher berechneten Konstanten der Campherreihe, Campher selbst hat 2,8, Camphyl-carbinol 2,45. Eine langjährige Erfahrung aber, gestützt auf ein grosses, in unserm Laboratorium gesammeltes Material, zeigt uns, dass, wenn diese Konstante 1,6 erreicht oder darunter geht, eine Anomalie der Rotationsdispersion vorliegt.

Werden in einer Reihe von verhältnismässig stark drehenden Substanzen andere gefunden, welche durch sehr niedriges Drehungsvermögen aus der Reihe herausfallen, so ist fast immer eine Anomalie vorhanden. Auch ist für (Acet-amino-camphoryl)-betain λ_0^2 negativ, was meistens (aber nicht immer) auf eine Anomalie schliessen lässt¹⁾.

Auf alle Fälle, wenn wir *P. Pfeiffer's* Hypothese²⁾ adoptieren, haben wir im Stickstoffatom eines Betains valenzchemisch eine Besonderheit vor uns, seine Valenzen sind nicht vollkommen abgesättigt.

Es ist ja wahrscheinlich, dass die für das (Acet-amino-camphoryl)-betain berechneten Konstanten nicht ganz sicher sind, weil die spezifischen Drehungen klein sind, aber an einer Anomalie dürfte doch wohl nicht zu zweifeln sein. Dasselbe muss auch für die diesem Betain zugrunde liegende Aminosäure (resp. ihr Bromid) gelten. Diese Art der Fernwirkung ist wieder sehr seltsam, denn obgleich in verhältnismässig grosser Entfernung vom asymmetrischen Zentrum des Camphers eine neue Gruppe mit einem zweiten Stickstoffatom eingeführt wurde, ist ihr Einfluss doch ein grosser: starker Rückgang des Drehungsvermögens, anormale Rotationsdispersion.

Es wird später sehr interessant sein, gerade derartige Erscheinungen auf Grund spektrometrischer Untersuchungen weiter zu verfolgen, im Hinblick auf die schönen Arbeiten von *Kuhn, Freudenberg* und ihrer Schüler³⁾, von denen wir uns einen grossen Fortschritt für diesen Zweig der Stereochemie versprechen (Feststellung des Produktes des Anisotropie-Faktors mit dem Faktor der Lichtabsorption⁴⁾).

Die optischen Drehungen des Camphoryl-cholins X und seines Bromides IX zeigen nichts aussergewöhnliches; sie sind

¹⁾ Über negative λ_0^2 wird demnächst in einer besondern Veröffentlichung diskutiert werden.

²⁾ B. 55, 1762 (1922).

³⁾ B. 63, 190, 2367 (1930); 64, 703 (1931).

⁴⁾ Vergl. auch die sehr interessanten Veröffentlichungen von *G. Kortum*, Physikal. Z. 1930, 641; Z. angew. Ch. 43, 341 (1930).

Substanz	Lösungsmittel	Rohr- länge	α 656,3 20	α 616,2 20	α 589,3 20	α 546,07 20	α 510,53 20	α 486,1 20	d_{20}^4
Camphoryl-dimethyl-ammonium- bromid-essigsäure-äthylester (VII)	Wasser 9,78%	1 dm	3,63	4,21	4,69	5,70	6,78	7,74	1,0224
Camphoryl-dimethyl-ammonium- bromid-essigsäure-äthylester (VII)	Alkohol 10,06%	1 dm	2,68	3,10	3,44	4,16	4,92	5,59	0,8324
Camphoryl-betaïn (VIII) . . .	Wasser 10,00%	1 dm	4,40	5,06	5,66	6,82	8,08	9,22	1,0162
Camphoryl-methyl-amino-essig- säure-äthylester (IV)	in Substanz	0,5 dm	17,03	19,56	21,79	25,95	30,59	34,46	1,0449
Camphoryl-methyl-amino-essig- säure-äthylester (IV)	Alkohol 9,75%	1 dm	2,06	2,36	2,60	3,07	3,59	3,98	0,8167
(Acet-amino-camphoryl)- dimethyl-ammonium-bromid- essigsäure-äthylester (XV) . .	Wasser 6,07%	1 dm	0,40	—	0,48	—	—	—	1,0134
(Acet-amino-camphoryl)-betain (XVI)	Wasser + Pyridin (3 : 1) 5,45%	1 dm	0,56	0,66	0,71	0,79	0,88	0,91	1,0145
Camphoryl-cholin-bromid (IX)	Wasser 9,09%	1 dm	2,97	3,44	3,85	4,63	5,53	6,25	1,0222
Camphoryl-cholin (X)	Wasser 9,75%	1 dm	3,03	3,46	3,91	4,73	5,61	6,44	1,0154
Camphoryl-neurin (XIIa) . . .	Wasser 4,34%	0,5 dm	1,29	1,44	1,64	1,96	2,33	2,60	1,0048

Substanz	Lösungsmittel	$[\alpha]_{656,3}^{20}$	$[\alpha]_{616,2}^{20}$	$[\alpha]_{589,3}^{20}$	$[\alpha]_{546,07}^{20}$	$[\alpha]_{510,56}^{20}$	$[\alpha]_{486,1}^{20}$	$\frac{[\alpha]_{486,1}}{[\alpha]_{486,3}}$	λ_a	λ_0^2	P.R.D.	K
Camphoryl-dimethyl-ammonium-bromid-essigsäure-äthylester (VII)	Wasser 9,78%	36,3	42,1	46,9	57,0	67,8	77,4	2,13	622,4	0,06554	159,3	13,23
Camphoryl-dimethyl-ammonium-bromid-essigsäure-äthylester (VII)	Alkohol 10,06%	32,00	37,01	41,07	49,66	58,74	66,74	2,09	632,8	0,05825	152,7	11,89
Camphoryl-betaïn (VIII)	Wasser 10,00%	43,30	49,79	55,70	67,11	79,51	90,73	2,09	601,7	0,05973	154,0	16,00
Camphoryl-methyl-amino-essigsäure-äthylester (IV)	in Substanz	32,60	37,44	41,71	49,67	58,55	65,96	2,02	649,2	0,04677	140,4	12,50
Camphoryl-methyl-amino-essigsäure-äthylester (IV)	Alkohol 9,75%	25,86	29,62	32,64	38,54	45,06	49,96	1,93	678,1	0,02911	115,7	10,38
(Acet-amino-camphoryl)-dimethyl-ammonium-bromid-essigsäure-äthylester (XV) . .	Wasser 6,07%	6,50	—	7,80	—	—	—	—	—	—	—	—
(Acet-amino-camphoryl)-betaïn (XVI)	Wasser + Pyridin (3 : 1) 5,45%	10,13	11,94	12,84	14,29	15,92	16,46	1,63	878,5	-0,08512	—	5,424
Camphoryl-cholin-bromid (IX)	Wasser 9,09%	31,96	37,02	41,43	49,82	59,51	67,26	2,10	629,3	0,06120	155,7	11,82
Camphoryl-cholin (X)	Wasser 9,75%	30,61	34,95	39,49	47,78	56,67	65,05	2,13	623,1	0,06548	159,4	11,09
Camphoryl-neurin (XIIa) . . .	Wasser 4,34%	59,17	66,05	75,23	89,91	106,88	119,26	2,02	647,7	0,05320	149,4	22,01

von derselben Grössenordnung wie die der Glycinester-Verbindungen und zeigen vollkommen normale Rotationsdispersion, wie aus dem P. R. D. ersichtlich ist. Was das Camphoryl-neurin XIIa betrifft, hat sich unsere Erwartung bestätigt: Seine optische Drehung ist viel stärker als die des Camphoryl-cholins, wir treffen hier überhaupt die stärkste Drehung an unter sämtlichen in dieser Arbeit untersuchten Körpern, aber auch diese Verbindung dispergiert vollkommen normal.

Die P. R. D. (Produkte der Rotations-Dispersion) zeigen im allgemeinen gute Übereinstimmung, wenn man die Verschiedenheit der Lösungsmittel und der Konzentrationen in Betracht zieht, sie betragen im Mittel: 155,1.

Die P. R. D. sind für: Campher 195,1¹⁾, Camphanderivate 126,5²⁾, Bornylenderivate 150,4²⁾, Methylenecampherderivate 179,3¹⁾.

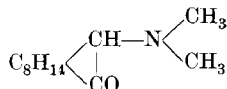
Zu den optischen Untersuchungen muss noch folgendes beigelegt werden:

Nicht alle optisch untersuchten Körper liessen sich durch Umkrystallisieren oder durch Destillieren reinigen, Camphoryl-dimethyl-ammonium-bromid-essigsäure-äthylester, Camphoryl-betain, (Acet-amino-camphoryl)-dimethyl-ammonium-bromid-essigsäure-äthylester und Camphoryl-cholin-bromid konnten nur durch sorgfältiges Ausäthern der wässrigen Lösung gereinigt werden, immerhin zeigten die Analysen, dass ziemlich reine Produkte vorlagen. Etwas unsicherer war der Reinheitsgrad und der Gehalt der untersuchten Lösungen von Camphoryl-cholin und von Camphoryl-neurin. Da sich diese Substanzen nicht unzersetzt eindunsten und trocknen liessen, wurde der Gehalt ihrer frisch dargestellten, zur optischen Untersuchung verwendeten Lösungen durch Eintrocknen und Wägen einer abpipettierten Menge der Lösungen bestimmt.

Zusammenfassend muss gesagt werden, dass man auf Grund der hier vorliegenden Messungen noch nicht zu einem abschliessenden Urteil gelangen kann, dafür muss noch mehr Material beigebracht werden. Die Arbeiten dafür sind im Gange.

Experimenteller Teil.

Dimethyl-aminocampher.



70 g frisch dargestellter, pulverisierter Aminocampher wurden in 100 g Wasser suspendiert, dann erwärmte man auf 60—70° und liess unter tüchtigem Rühren 110 g Dimethylsulfat und 65 cm³ 40-proz. Natronlauge gleichmässig zulaufen. Nach ungefähr zwei Stunden

¹⁾ A. 428, 196 (1921).

²⁾ A. 440, 219 (1924).

wurde Natronlauge im Überschuss zugefügt und die frei werdende Base mit Wasserdampf überdestilliert. Das Destillat wurde in 20-proz. Perchlorsäure aufgefangen. Die perchlorsauren Destillate, die nicht zu viel überschüssige Perchlorsäure enthalten sollen, wurden auf dem Wasserbade eingengt, beim Erkalten schied sich das in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Dimethyl-aminocampher-perchlorat in prächtigen, langen Prismen aus. Ausbeute: 87 g = 72% der Theorie. Mehrmals (gewöhnlich genügte eine zweimalige Krystallisation) aus heissem Wasser umkrystallisiert zeigte das Dimethyl-aminocampher-perchlorat den Schmelzpunkt 229—230°.

0,0837 g Subst. gaben 0,1486 g CO₂ und 0,0566 g H₂O

0,3373 g Subst. gaben 13,9 cm³ N₂ (9°, 747,5 mm)

0,2678 g Subst. gaben 0,1307 g AgCl

C₁₅H₂₂O₅NCl Ber. C 48,71 H 7,50 N 4,74 Cl 11,99%

Gef. „ 48,42 „ 7,57 „ 4,85 „ 12,07%

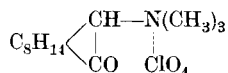
Aus dem Dimethyl-aminocampher-perchlorat wurde die freie Base durch überschüssige reine Natronlauge in Freiheit gesetzt und in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde über Kaliumhydroxyd getrocknet, der Äther abdestilliert und der Dimethyl-aminocampher unter vermindertem Druck destilliert. Beim Druck von 13 mm ging er ohne Vorlauf und ohne nennenswerten Rückstand bei 111° innerhalb eines Grades über.

Frisch destillierter Dimethyl-aminocampher bleibt selbst im Eis-Kochsalzkältegemisch flüssig. Wird aber eine Probe mit Kohlendioxydschnee gekühlt, so erstarrt sie sofort. Mit einer Spur der festen Substanz angeimpft, erstarrt der flüssige Körper sogleich zu einer festen, von Krystallen durchzogenen Masse, die bei 37° schmilzt. (*P. Duden* und *W. Pritzkow*¹⁾).

Die Verwendung von Aminocampher-carbonat anstelle des Aminocamphers, sowie auch Zusätze von Pyridin²⁾ als Katalysator ergaben schlechtere Ausbeuten.

Die beim Umkrystallisieren des Dimethyl-aminocampher-perchlorates aus den Mutterlaugen erhaltenen niedriger schmelzenden Gemische der Perchlorate von Monomethyl-aminocampher und Aminocampher wurden mit Natronlauge in die freien Basen umgewandelt. Diese wurden mit Wasserdampf übergetrieben, mit Äther aufgenommen und nach dem Verjagen des Äthers nochmals mit Dimethylsulfat und Natronlauge nach dem oben beschriebenen Verfahren methyliert. So konnte aus den gesammelten Rückständen der Mutterlaugen noch ziemlich viel reiner Dimethyl-aminocampher gewonnen werden, wodurch die endgültige Ausbeute an diesem Körper eine sehr gute wurde.

Trimethyl-camphoryl-ammonium-perchlorat.



Das nach der Vorschrift von *P. Duden* und *W. Pritzkow*³⁾ dargestellte Jodmethylat des Dimethyl-aminocamphers wurde in Wasser

¹⁾ B. 32, 1542 (1899).

²⁾ F. G. Germuth, Am. Soc. 51, 1555 (1929).

³⁾ B. 32, 1543 (1899).

gelöst und mit Perchlorsäure versetzt. Sofort krystallisierte ein in kaltem Wasser sehr schwer lösliches Salz aus. Es wurde abgesaugt und mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisiert. Aus konzentrierter Lösung schied sich das *Trimethyl-camphoryl-ammonium-perchlorat* in derben Krystallnadeln aus, während es aus einer verdünnten Lösung in feinen, prächtigen Federfahnen auskrystallisierte. Der Schmelzpunkt liegt bei 233°.

0,1026 g Subst. gaben 0,1903 g CO₂ und 0,0706 g H₂O

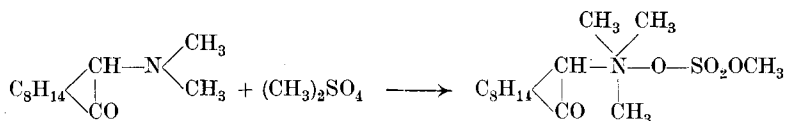
0,2772 g Subst. gaben 11,2 cm³ N₂ (13°, 732 mm)

0,2503 g Subst. gaben 0,1168 g AgCl

C₁₃H₂₄O₃NCl Ber. C 50,38 H 7,81 N 4,52 Cl 11,45%

Gef. „ 50,58 „ 7,70 „ 4,57 „ 11,54%

Einwirkung von Dimethylsulfat auf Dimethyl-aminocampher.



5,5 g Dimethyl-aminocampher wurden mit 3,6 g Dimethylsulfat versetzt und umgeschüttelt; die Mischung erwärmte sich stark und gab beim Stehen über Nacht eine hellbraune, feste, zum Teil krystalline Masse, die sich in Wasser und in Alkohol sehr leicht löste, in Essigester war sie ziemlich schwer, in Benzol schwer löslich, doch konnte kein geeignetes Lösemittel gefunden werden, aus dem sich das Reaktionsprodukt umkrystallisieren liess. Eine völlige Reinigung war deshalb nicht möglich.

Wurde aber die wässrige Lösung des Reaktionsproduktes mit Perchlorsäure versetzt, so krystallisierten sofort die bekannten Federfahnen des *Trimethyl-camphoryl-ammonium-perchlorates* aus, die aus heissem Wasser umkrystallisiert, bei 233° schmolzen. Eine Mischung mit dem aus Dimethyl-aminocampher-jodmethylat dargestellten *Trimethyl-camphoryl-ammonium-perchlorat* (Schmelzpunkt 233°) schmolz bei 233°.

Einwirkung von Monochlor-essigsäure-äthylester auf Dimethyl-aminocampher.

Zwei Einschlussröhren mit je 30,3 g Dimethyl-aminocampher und 19 g Chlor-essigsäure-äthylester wurden drei Tage lang im Wasserbade erhitzt. Dabei entstand eine von einem hellgelben Öl durchdrungene weisse Krystallmasse, die Röhren zeigten beim Öffnen keinen Überdruck. Der Inhalt der beiden Röhren wurde vereinigt, die Krystalle wurden in Wasser gelöst, das wasserunlösliche Öl nahm man in Äther auf. Die wässrige Lösung wurde auf dem Wasserbade eingeeengt und im Vakuumexsikkator völlig getrocknet. (Rohausbeute 33,7 g.) Diese feste, weisse Masse war in Wasser und in Alkohol sehr

leicht löslich. Beim Umkrystallisieren aus heissem Essigester mit ein wenig Alkohol wurde eine kleine Menge glänzender Kryställchen erhalten, die bei 237° schmolzen. Ein Gemisch mit Dimethylaminocampher-chlorhydrat vom Smp. 239° schmolz bei 237°. Die wässrige Lösung dieser Krystalle gab mit Perchlorsäure ein Perchlorat vom Smp. 227°. Ein Gemisch mit Dimethyl-amino-campher-perchlorat vom Smp. 230° schmolz bei 228°, während die Mischung mit Trimethyl-camphoryl-ammonium-perchlorat (Smp. 233°) bei 172—177° schmolz.

4,155 mg Subst. gaben 9,380 mg CO₂ und 3,530 mg H₂O

0,2865 g Subst. gaben 15,1 cm³ N₂ (12°, 750 mm)

0,1758 g Subst. gaben 0,1096 g AgCl

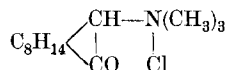
Chlorhydrat C₁₂H₂₂ONCl Ber. C 62,16 H 9,57 N 6,05 Cl 15,31%
Gef. „ 61,57 „ 9,51 „ 6,14 „ 15,42%

* Perchlorat: 0,2002 g Subst. gaben 0,0962 g AgCl

0,3098 g Subst. gaben 0,1518 g AgCl

C₁₂H₂₂O₅NCl Ber. Cl 11,99% Gef. Cl 11,89; 12,12%

Die Hauptmenge des zu untersuchenden festen Produktes blieb im Essigester-Alkohol-Gemisch gelöst und schied sich beim Einengen der Lösung als schmierige, weisse Masse ab. Sie wurde in Wasser gelöst und gab mit verdünnter Perchlorsäure ein in kaltem Wasser sehr schwer lösliches Perchlorat, das aus heissem Wasser in prächtigen Federfahnen vom Schmelzpunkt 233° auskrystallisierte und mit dem aus Dimethylaminocampher-jodmethylat mit Perchlorsäure dargestellten Trimethyl-camphoryl-ammonium-perchlorat identisch war. (Mischschmelzpunkt 232°.) Also war bei dieser Reaktion zur Hauptsache Trimethyl-camphoryl-ammoniumchlorid entstanden.



Diese Tatsache wurde aber erst viel später gefunden, da beim Umkrystallisieren des Rohproduktes aus Essigester und Alkohol immer eine kleine Menge des oben erwähnten Dimethylaminocampher-chlorhydrats auskrystallisierte, während das Trimethyl-camphoryl-ammonium-chlorid in der Mutterlauge zurückblieb und beim Einengen schmierig ausfiel.

Die ätherische Lösung des bei dieser Reaktion entstandenen wasserunlöslichen Öles wurde mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt. Die basischen Anteile gingen in die Säure, während ungefähr 16 g unveränderter Chloressigsäure-äthylester im Äther zurückblieben. Aus der salzsauren Lösung wurde mit verdünnter Natronlauge, besser mit Natrium-bicarbonat, ein Öl ausgefällt, das in Äther aufgenommen wurde. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurde der Äther abdestilliert und das zurückbleibende Basengemisch im Vakuum unter 15 mm Druck destilliert. Nach einem Vorlauf von 80—160°

ging zwischen 160° und 170° eine grössere Menge Öl über, die getrennt aufgefangen und nochmals fraktioniert wurde, wobei die unter 13 mm Druck bei 167—168° siedende Fraktion isoliert wurde. Dieses Öl war schwach basisch, löste sich in Salzsäure, gab aber mit verdünnter Perchlorsäure kein festes Perchlorat. Aus ätherischer Lösung wurde durch chlorwasserstoffhaltigen Äther ein salzsaures Salz ausgefällt, das aus heissem Essigester umkrystallisiert in schönen, glänzenden, weissen, gedrungenen Krystallen erhalten wurde und rein bei 159° schmolz. Wie später gefunden wurde, war dieses Salz identisch mit dem Chlorhydrat des Camphoryl-methyl-aminoessigsäure-äthylesters vom Smp. 159°, mit dem es einen Mischschmelzpunkt von 158° gab. Formel IV.

0,1214 g Subst.	gaben	0,2638 g CO ₂	und	0,0957 g H ₂ O	
0,1854 g Subst.	gaben	7,6 cm ³ N ₂	(11°, 732 mm)		
0,5018 g Subst.	gaben	19,7 cm ³ N ₂	(9,5°, 746 mm)		
0,1929 g Subst.	gaben	8,0 cm ³ N ₂	(9°, 732 mm)		
0,1877 g Subst.	gaben	0,0876 g AgCl			
C ₁₅ H ₂₆ O ₃ NCl	Ber.	C 59,27	H 8,63	N 4,61	Cl 11,68%
	Gef. „	59,26	„ 8,82	„ 4,68; 4,60; 4,78	„ 11,55%

Camphoryl-methyl-aminoessigsäure-äthylester (Formel IV).

Camphoryl-methyl-aminoessigsäure-äthylester konnte aus dem aus der Einwirkung von Chloressigsäure-äthylester auf Dimethylaminocampher erhaltenen Basengemisch selbst durch engstes Fraktionieren nie genügend rein erhalten werden. Deshalb wurde der Ester aus dem durch fraktioniertes Krystallisieren ganz rein dargestellten *Chlorhydrat* durch Schütteln mit Natriumbicarbonatlösung in Freiheit gesetzt und in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und der Camphoryl-methyl-aminoessigsäure-äthylester nach dem Verjagen des Äthers im Vakuum destilliert; er ging unter 10 mm Druck bei 163,5° über.

(Wurde anstelle des Bicarbonates Natronlauge verwendet, so wurde der Ester teilweise zersetzt, und die Produkte wiesen einen zu hohen Stickstoffgehalt auf.)

0,1577 g Subst.	gaben	7,25 cm ³ N ₂	(9°, 742 mm)
C ₁₅ H ₂₅ O ₃ N	Ber.	N 5,24	Gef. N 5,37%

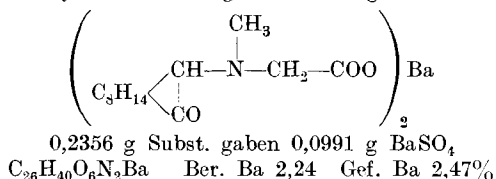
Einwirkung von Chloressigester auf Dimethylaminocampher bei Raumtemperatur.

3,5 g Dimethylaminocampher wurden mit 2 g Chloressigsäure-äthylester vermischt und 12 Tage bei Zimmertemperatur stehengelassen. Es bildete sich eine kleine Menge schöner, flacher Krystalle, sie wurden in Wasser aufgelöst und die unveränderten Ausgangsmaterialien in Äther aufgenommen. Aus der wässrigen Lösung fällte Perchlorsäure ein weisses Perchlorat aus, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heissem Wasser schöne, lange Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 230° gab. Diese waren identisch mit Dimethyl-

aminocampher-perchlorat (Mischschmelzpunkt 229°), während ein Gemisch mit Trimethyl-camphoryl-ammonium-perchlorat (Smp. 233°) schon bei 184° schmolz.

Verseifung des Camphoryl-methyl-aminoessigsäure-äthylesters.

4 g des salzsauren Salzes der bei der Einwirkung von Chloressigsäure-äthylester auf Dimethyl-aminocampher entstandenen Base (deren Konstitution bei der Ausführung dieses Versuches noch nicht bekannt war) wurden mit Natriumhydroxyd in die freie Base umgewandelt und durch Ausäthern abgetrennt. Nach dem Verjagen des Äthers wurde die zurückbleibende ölige Base mit 60 cm^3 gesättigter Bariumhydroxydlösung am Rückflusskühler gekocht. Nach ungefähr einer Stunde waren alle Öltropfen verschwunden, es schieden sich feine, verfilzte Nadeln eines Bariumsalzes ab, die abgesaugt und aus heissem Wasser umkrystallisiert wurden. Das Filtrat wurde mit verdünnter Schwefelsäure genau bis zur quantitativen Ausfällung der Bariumionen versetzt. Nach der Entfernung des Bariumsulfates wurde die Lösung eingedunstet, zurück blieb eine gelbe, harzige Masse, die sich nicht umkrystallisieren liess. Sie war sowohl in Säuren als auch in Alkalien löslich, hatte also die Eigenschaften einer Aminosäure. Das Bariumsalz wurde nur ein einziges Mal krystallisiert erhalten, trotz häufiger Wiederholung des Versuches. Smp. $233-235^{\circ}$. Die Analyse erlaubt die Annahme, dass hier das Bariumsalz der Camphoryl-methyl-amino-essigsäure vorlag.



Spaltung des Camphoryl-methyl-aminoessigsäure-äthylesters mit Methyljodid und Methylbromid.

4 g des Esters wurden mit 8,8 g Methyljodid im Bombenrohr im Wasserbade mehrere Stunden erhitzt. Die entstandene rotbraune, dickflüssige Masse wurde mit Wasser und Äther aufgenommen, beim Ausgiessen des Röhreninhaltes verbreitete sich ein beissender, zu Tränen reizender Geruch (Jod-essigester). Das ätherische und wässrige Gemisch wurde mit Perchlorsäure durchgeschüttelt, diese fällte einen flockigen Niederschlag aus, der durch Absaugen von der Lösung getrennt, mit Alkohol gewaschen und mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisiert wurde. Wir erhielten ein schöne Federfahnen bildendes Perchlorat, das bei 233° schmolz und mit Trimethyl-camphoryl-ammonium-perchlorat identisch war. (Mischschmelzpunkt 233° .) Eine Mischung mit Dimethyl-aminocampher-perchlorat vom Smp. 230° schmolz bei 186° . 2 g des Glycinesters wurden darauf mit überschüssigem Methylbromid in einem Bombenrohr eingeschmolzen. Beim Stehenlassen schieden sich einige wenige Krystallflitterchen ab. Die Röhre wurde nun einige Stunden im Wasserbade erhitzt, dann abgekühlt und geöffnet. Das überschüssige Methylbromid wurde verdampft, zurück blieb ein Krystallbrei, der in Wasser aufgelöst wurde. Wasserunlösliche Öltropfen wurden in Äther aufgenommen, starker Geruch nach Bromessigester. Die

wässrige Lösung wurde mit Perchlorsäure versetzt und sofort kristallisierte das charakteristische Perchlorat von Smp. 230° aus, Trimethyl-camphoryl-ammonium-perchlorat.

Die ätherische Lösung des wasserunlöslichen Öles wurde über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb eine kleine Menge einer stechend riechenden Flüssigkeit zurück, die beim Destillieren den Siedepunkt 154° unter 745 mm Druck zeigte. Dieser stimmte also überein mit dem Siedepunkt des Bromessigsäure-äthylesters. Da die Menge der Flüssigkeit sehr klein war, wurde der Bromessigesther zu seiner Identifizierung an eine tertiäre Base angelagert. Der Ester wurde mit dem weiter unten beschriebenen Dimethyl-amino-acetyl-aminocampher (Formel XIV) versetzt, wobei das Gemisch unter starker Erwärmung zu einer zähen, glasigen Masse erstarrte. Diese wurde in Wasser gelöst, von einigen ungelösten Öltröpfchen durch Ausäthern befreit und mit Perchlorsäure versetzt. Sofort fiel ein öliger, weisser Niederschlag aus, der mehrmals aus heissem Wasser umkristallisiert, feine, weisse Kristalligel vom Schmelzpunkt $134,5^{\circ}$ bildete. Dieses Perchlorat war identisch mit dem weiter unten beschriebenen, aus (Acet-amino-camphoryl)-dimethyl-ammonium-bromid-essigsäure-äthylester dargestellten Perchlorat. (Smp. 135° , Mischschmelzpunkt 134°); Formeln XIV und XV.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Camphoryl-methyl-aminoessigsäure-äthylester.

Eine Probe des ganz reinen Camphoryl-methyl-glycinesters IV wurde in überschüssiger verdünnter Salzsäure gelöst, mit Eis gekühlt und allmählich mit einem Überschuss von Natriumnitritlösung versetzt. Die Lösung trübte sich, beim Stehen über Nacht bildete sich ein gelbes, von Krystallnadelchen durchdrungenes Öl, das in Äther aufgenommen wurde. Der Äther wurde verjagt und das zurückbleibende Öl in heissem Alkohol gelöst, nach dem Abkühlen wurde tropfenweise Wasser zugegeben, bis sich die Lösung schwach trübte. Bald schieden sich prächtige, weisse, bis 2 cm lange Krystallspiesse aus, die bei 106° schmolzen. Sie waren identisch mit dem von A. Einhorn und St. Jahn¹⁾ dargestellten Nitrosamin des Camphoryl-glykocoll-äthylesters Formel VI. Eine Mischung des aus Camphoryl-methyl-aminoessigsäure-äthylester erhaltenen Nitrosamins mit dem nach Einhorn und Jahn dargestellten Nitrosamin (Smp. 106° , Lit. 105°) schmolz ebenfalls bei 106° . Die Liebermann'sche Reaktion war stark positiv. Hier war also eine CH_3 -Gruppe durch das NO-Radikal verdrängt worden.

0,1214 g Subst. gaben $10,5 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ (11° , 733,5 mm)

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2$ Ber. N 9,93 Gef. N 9,90%

¹⁾ B. 35, 3662 (1902).

Camphoryl-methyl-aminoessigsäure-äthylester aus Monomethyl-aminocampher.

(Formel IV)

6 g frisch destillierter Monomethyl-aminocampher (Sdp. 109–110° unter 14 mm Druck), nach dem Verfahren von P. Duden und W. Pritzkow¹⁾ dargestellt, wurden mit 2,5 g Chloressigsäure-äthylester versetzt und am Rückflusskühler mit der blossen Flamme unter Umschütteln zum Sieden erhitzt. Sofort begann die Abscheidung einer dichten Krystallmenge. Es wurde noch ungefähr eine Minute weiter erhitzt, um die Reaktion zu vervollständigen, und dann abgekühlt. Die abgeschiedenen Krystalle von Monomethyl-aminocampher-chlorhydrat wurden mit Wasser herausgelöst, das wasserunlösliche Öl wurde in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mehrmals mit verdünnter Salzsäure ausgezogen. Die salzsaure Lösung wurde mit Soda alkalisch gemacht und wieder ausgeäthert. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurde der Äther abdestilliert und das zurückbleibende Basengemisch im Vakuum von 9 mm fraktioniert. Zuerst ging von 110–130° eine unscharf siedende Flüssigkeit über, die hauptsächlich unveränderten Monomethyl-aminocampher enthielt. Dann kam eine Fraktion vom Sdp. 164–165° unter 9 mm Druck; sie wurde nochmals destilliert und ging dann ziemlich konstant bei 164–165° unter 9 mm Druck über (2,6 g).

Ein Teil dieser Base wurde in absolutem Äther gelöst und mit chlorwasserstoffhaltigem Äther gefällt. Der Äther wurde verjagt und der weisse Rückstand aus heissem Essigester umkrystallisiert. Beim Erkalten schied sich das Camphoryl-methyl-aminoessigsäure-äthylester-chlorhydrat in schönen, weissen, gedrun-genen Krystallen vom Smp. 158–159° aus. In Wasser und auch in Alkohol sehr leicht, in Essigester ziemlich schwer löslich.

3,447 mg Subst. gaben 0,142 cm³ N₂ (15°, 743 mm)
C₁₅H₂₆O₃NCl Ber. N 4,61 Gef. N 4,77%

Die Reaktion zwischen Dimethyl-aminocampher und Chloressigsäure-methylester verlief ganz analog der mit dem Äthylester. Neben Trimethyl-camphoryl-ammoniumchlorid (Perchlorat) entstand Camphoryl-methyl-aminoessigsäure-methylester, Sdp._{11 mm} 159°, farbloses Öl.

0,2113 g Subst. gaben 10,6 cm³ N₂ (13°, 748 mm)
C₁₄H₂₃O₃N Ber. N 5,53 Gef. N 5,80%

Das Chlorhydrat, weisse, gedrungene Nadeln, schmilzt bei 155°.

0,2035 g Subst. gaben 8,4 cm³ N₂ (12°, 743,5 mm)

0,1125 g Subst. gaben 4,6 cm³ N₂ (12°, 747,5 mm)

C₁₄H₂₄O₃NCl Ber. N 4,84% Gef. N 4,77; 4,75%

Bei allen derartigen Synthesen wurde stets eine gewisse Menge Chloressigester unverändert zurückgewonnen.

Beim Erhitzen von Camphoryl-methyl-aminoessigsäure-methylester mit Methylbromid verlief die Reaktion wie oben beschrieben; neben Trimethyl-camphoryl-ammoniumbromid entstand Bromessigsäure-methylester, mit Benzylpiperidin bildete er das schon von Wedekind²⁾ beschriebene Derivat: Benzylpiperidinium-bromid-essigsäure-methylester.

Camphoryl-methyl-aminoessigsäure-methylester wurde andererseits aus Monomethyl-aminocampher und Chloressigsäure-methylester dargestellt. Öl, Sdp._{11 mm} 159°. Sein Chlorhydrat, weisse derbe Krystalle, schmilzt bei 155°.

0,1636 g Subst. gaben 6,95 cm³ N₂ (12°, 748 mm)
C₁₄H₂₄O₃NCl Ber. N 4,84% Gef. N 4,94%

¹⁾ B. 32, 1540 (1899).

²⁾ Wedekind, A. 318, 106 (1901).

Camphoryl-dimethyl-ammonium-bromid-essigsäure-äthylester.
(Camphoryl-dimethyl-glycin-äthylester-bromhydrat) Formel VII.

7,5 g frisch destillierter Dimethyl-aminocampher wurden mit 6,5 g Bromessigsäure-äthylester mehrere Tage stehen gelassen, das Gemisch erstarrte zu einer harten kolophoniumartigen, hellgelben Masse. Sie wurde in Wasser aufgelöst, durch sorgfältiges Ausäthern von unveränderten Ausgangsmaterialien befreit, und die Lösung dann in einem heizbaren Vakuumexsikkator bei gelinder Temperatur eingedunstet und getrocknet, so wurde eine fast farblose, durchsichtige, spröde Masse erhalten, die, über Phosphorpentoxyd getrocknet, zur Analyse verwendet wurde.

Farblose, sehr hygroskopische, bitter schmeckende, glasige Masse, in Wasser und in Alkohol sehr leicht, in Äther und in Benzol schwer löslich, lässt sich nicht umkrystallisieren; bei den Versuchen, sie aus einer Mischung von Essigester und Alkohol umzukrystallisieren, entstand etwas Dimethyl-aminocampher, der Rest verharzte.

0,1531 g Subst.	gaben 5,15 cm ³ N ₂	(12°, 742,5 mm)
0,2539 g Subst.	gaben 9,02 cm ³ N ₂	(11°, 730 mm)
0,2529 g Subst.	gaben 0,1307 g AgBr	
0,1842 g Subst.	gaben 0,0954 g AgBr	
C ₁₆ H ₂₈ O ₃ NBr	Ber. N 3,87	Br 22,07%
	Gef. „ 3,88; 4,04	„ 21,99; 22,04%

Perchlorat. Aus der wässrigen Lösung des Camphoryl-dimethyl-ammonium-bromid-essigsäure-äthylesters fällte verdünnte Perchlorsäure ein anfangs öliges, allmählich aber fest werdendes Perchlorat aus, das aus heissem Wasser umkrystallisiert in schönen, langen, seidigen Nadeln vom Schmelzpunkt 74° erhalten wurde.

4,400 mg Subst.	gaben 8,190 mg CO ₂ und 2,895 mg H ₂ O
13,506 mg Subst.	gaben 0,452 cm ³ N ₂ (16°, 747,5 mm)
6,537 mg Subst.	gaben 0,212 cm ³ N ₂ (16,5°, 738 mm)
0,3075 g Subst.	gaben 0,1151 g AgCl
C ₁₆ H ₂₈ O ₇ NCI	Ber. C 50,30 H 7,39 N 3,67 Cl 9,29%
	Gef. „ 50,76 „ 7,36 „ 3,89; 3,71 „ 9,26%

Wurde die wässrige Lösung des Camphoryl-dimethyl-ammonium-bromid-essigsäure-äthylesters mit Natronlauge versetzt, so trübte sie sich sofort. Beim leichten Kochen schied sich ein Öl ab, das in Äther aufgenommen wurde, nach dem Verjagen des Äthers blieb ein basisches Öl zurück, das mit Perchlorsäure die bekannten Nadeln des Dimethyl-aminocampher-perchlorates vom Smp. 229—230° gab. Mischschmelzpunkt mit Dimethyl-aminocampher-perchlorat aus synthetischem Dimethyl-aminocampher 229 bis 229,5°.

Camphoryl-betain. Formel VIII.

Eine wässrige Lösung von Camphoryl-dimethyl-ammonium-bromid-essigsäure-äthylester wurde mit überschüssigem, frisch gefälltem Silberoxyd längere Zeit durchgeschüttelt und dann durch Filtrieren vom entstandenen Silberbromid und vom überschüssigen Silberoxyd befreit. Beim Einengen im Vakuumexsikkator schied

sich fein verteiltes Silber ab, die Lösung wurde filtriert und weiter eingedunstet, dabei schied sich noch mehrmals Silber aus, häufig in Form eines Spiegels. Schliesslich wurde die silberfreie Lösung zur Trockne eingedunstet. Auf diese Weise wurde eine neutral reagierende, amorphe Masse erhalten, die noch Spuren von Halogen enthielt, deshalb wurde die Substanz wieder in Wasser gelöst und nochmals mit Silberoxyd behandelt. Dabei schien sich ein Teil des Silberoxyds zu lösen, denn beim nochmaligen Eindunsten wurden wieder Silberniederschläge erhalten. Mit der berechneten Menge Silberoxyd lässt sich also keine bromfreie Lösung darstellen, es muss viel mehr davon zugegeben werden, anstatt zwei Mol. drei bis vier Mol. Die endlich brom- und silberfrei erhaltene Lösung wurde im heizbaren Vakuumexsikkator bei ca. 35° eingedunstet und hinterliess das Camphorylbetain als harte, weisse Masse von strahliger, krystalliner Struktur. Sie war in Wasser und in Alkohol leicht löslich und reagierte auf Lackmus vollkommen neutral. Das Camphorylbetain konnte bis jetzt noch nicht umkrystallisiert werden, doch wurde es beim völligen Eindunsten der alkoholischen Lösung in derben, glänzenden, farblosen Krystallen vom Smp. 198° erhalten.

0,1488 g Subst. gaben 0,3582 g CO₂ und 0,1230 g H₂O

0,1099 g Subst. gaben 5,45 cm³ N₂ (11°, 730 mm)

C₁₄H₂₁O₃N Ber. C 66,35 H 9,15 N 5,53%
Gef. „ 65,65 „ 9,25 „ 5,65%

Perchlorat. Die wässrige Lösung des Camphorylbetains gab mit Perchlorsäure feine Krystalldrusen eines Perchlorates; aus heissem Wasser umkrystallisiert zeigte es den Schmelzpunkt 232°.

0,0870 g Subst. gaben 0,1518 g CO₂ und 0,0535 g H₂O

0,1697 g Subst. gaben 5,90 cm³ N₂ (14°, 725 mm)

0,1464 g Subst. gaben 0,0602 g AgCl

C₁₄H₂₁O₇NCl Ber. C 47,50 H 6,84 N 3,96 Cl 10,03%
Gef. „ 47,59 „ 6,88 „ 3,88 „ 10,17%

Einwirkung von Camphoryl-dimethyl-glycinester-bromhydrat auf Dimethyl-aminocampher.

(Vergl. die entspr. Formeln I, II, III, IV mit dem Chlorhydrat).

2 g Camphoryl-dimethyl-ammonium-bromid-essigsäure-äthylester wurden mit 2 g Dimethyl-aminocampher einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Allmählich schieden sich feine, farblose Krystallnadeln ab, die, in Wasser gelöst und durch Ausäthern vom unveränderten Dimethyl-amino-campher und andern wasserunlöslichen Produkten befreit, mit verdünnter Perchlorsäure ein Perchlorat gaben, das mit Trimethyl-camphoryl-ammonium-perchlorat identisch war. (Keine Depression des Mischschmelzpunktes, während eine Mischung mit Dimethyl-aminocampher-perchlorat eine Depression von 38° gab.)

Camphoryl-dimethyl-oxyäthyl-ammonium-bromid.
Camphoryl-cholin-bromhydrat.

Formel IX.

7,8 g Dimethyl-aminocampher und 5 g Äthylen-bromhydrin wurden während mehrerer Tage auf dem Wasserbade erhitzt. Allmählich entstand eine feste, glasige Masse, sie wurde in Wasser gelöst, die wenigen unlöslichen Öltropfen von unverändertem Ausgangsmaterial wurden durch mehrmaliges Ausäthern entfernt. Die wässrige Lösung wurde im heizbaren Vakuumexsikkator bei gelinder Erwärmung eingedunstet, so wurde das Camphoryl-cholin-bromhydrat als amorphe Masse erhalten.

Es ist eine farblose, bitter, daneben mentholartig schmeckende, sehr hygroskopische Substanz, die anscheinend nicht krystallinisch ist. Sie ist in Wasser, in Alkohol und in Essigester sehr leicht löslich und konnte aus keinem Lösungsmittel umkrystallisiert werden. Mit Perchlorsäure entstand ein in kaltem Wasser nur mässig lösliches. öliges Perchlorat, das aber nie in fester Form erhalten werden konnte.

0,2996 g Subst. gaben 12,1 cm³ N₂ (12°, 734 mm)

0,1936 g Subst. gaben 0,1122 g AgBr

C ₁₄ H ₂₆ O ₂ NBr	Ber. N 4,38	Br 24,96%
	Gef. „ 4,61	„ 24,66%

Versetzt man eine Lösung des Camphoryl-cholin-bromhydrates in der Kälte mit etwas Natronlauge, so trübt sich die Lösung sofort. Äthert man dann aus, verdunstet den Äther und behandelt den Rückstand mit einigen Tropfen Perchlorsäure, so erhält man ein Perchlorat vom Schmelzpunkt des Dimethyl-aminocampher-perchlorates. Eine Probe von Camphoryl-cholin-bromhydrat wurde mit gesättigter Bariumhydroxydlösung am Rückflusskühler gekocht. Der Versuch verlief ganz analog wie der mit Natronlauge. Das erhaltene Öl gab mit verdünnter Perchlorsäure sofort einen dicken, weissen Niederschlag, Smp. 229°, Mischschmelzpunkt mit Dimethyl-aminocampher-perchlorat 229°.

Camphoryl-dimethyl-oxyäthyl-ammonium-hydroxyd. Camphoryl-cholin.
 (Formel X.)

Eine wässrige Lösung von Camphoryl-cholin-bromhydrat wurde mit der berechneten Menge von frisch dargestelltem feuchten Silberoxyd durchgeschüttelt und vom gebildeten Silberbromid durch Filtrieren getrennt; da aber die Lösung noch nicht halogenfrei war, wurde sie noch zweimal mit Silberoxyd durchgeschüttelt. Beim dritten Male färbte sich das Gemisch dunkel unter Abscheidung von fein verteiltem Silber. Sofort wurde filtriert, diesmal war nun die Lösung halogenfrei. Sie wurde im heizbaren Vakuumexsikkator eingedunstet, wobei sich nochmals ein wenig Silber ausschied. Nach dem

völligen Eindunsten blieb eine amorphe, leicht bräunlich gefärbte, bittersüss schmeckende, klebrige, hygroskopische Masse zurück, deren wässrige Lösung stark alkalisch reagierte. Eine Probe wurde über Phosphorpentoxyd getrocknet und ohne weitere Reinigung analysiert, da sich das Produkt nicht umkrystallisieren liess.

0,1688 g Subst. gaben 8,10 cm³ N₂ (10°, 742 mm)

C₁₄H₂₇O₃N Ber. N 5,45 Gef. N 5,58%

Bei der optischen Untersuchung wurde aber gefunden, dass sich Camphoryl-cholin nicht völlig unersetzt eindunsten lässt, denn es löste sich nachher nicht mehr vollständig klar in Wasser auf, eine kleine Menge schmieriger Anteile blieb ungelöst. Mit Perchlorsäure entstand ein öliges, nie fest werdendes Perchlorat.

Goldkomplexsalz. Die wässrige Lösung des Camphoryl-cholins wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert und mit Tetrachloraurisäure versetzt. Sofort fiel ein gelber, pulveriger Niederschlag aus, der abgesaugt, getrocknet und ohne weitere Reinigung analysiert wurde. Beim Umkrystallisieren aus heissem Wasser wurden feine, gekreuzte, prismatische, grünlich-gelbe Kryställchen erhalten, deren Analyse aber weniger gut stimmte. Wurde aus einem Gemisch von Wasser und Alkohol umkrystallisiert, so konnte deutlich ein Geruch nach Aldehyd wahrgenommen werden, auch schied sich etwas feinverteiltes Gold ab.

Aus Wasser umkrystallisiert (Schmelzpunkt 112°):

0,3748 g Subst. gaben 0,1301 g Au

C₁₄H₂₆O₂NCl₄Au Ber. Au 34,04 Gef. Au 34,71%

Aus Wasser und Alkohol umkrystallisiert:

0,2218 g Subst. gaben 0,0776 g Au

Gef. Au 34,98%

Nicht umkrystallisiert (Schmelzpunkt 117—118°):

0,2541 g Subst. gaben 0,0859 g Au

0,2003 g Subst. gaben 0,0678 g Au

Gef. Au 33,82; 33,85%

Einwirkung von Salzsäure auf Camphoryl-cholin-bromhydrat.

Eine Probe von Camphoryl-cholin-bromhydrat wurde in Wasser gelöst und mit konz. Salzsäure mehrmals zur Trockne eingedampft. Dabei bildete sich ein Krystallbrei eines leicht löslichen halogenwasserstoffsäuren Salzes, nach dem Behandeln mit Perchlorsäure wurde das ölige Produkt in viel Wasser unter Zusatz von Tierkohle längere Zeit gekocht, filtriert und stehen gelassen. Langsam krystallisierten schöne, glänzende Blättchen aus. Man erhielt durch Umkrystallisieren aus wenig heissem Wasser prächtige, glänzende, borsäure-ähnliche Blättchen vom Smp. 237—238°. Die Analysen ergaben, dass ein Dimethyl-camphoryl-vinyl-ammonium-perchlorat (Camphoryl-neurin-perchlorat) entstanden war, Formel XI.

4,375 mg Subst. gaben 8,435 mg CO₂ und 2,960 mg H₂O

0,1534 g Subst. gaben 5,85 cm³ N₂ (11°, 732,8 mm)

0,1147 g Subst. gaben 0,0507 g AgCl

C₁₄H₂₄O₅NCl Ber. C 52,23 H 7,52 N 4,36 Cl 11,02%

Gef. „ 52,58 „ 7,57 „ 4,36 „ 10,94%

Durch weiteres Auskrystallisierenlassen der oben beschriebenen mit Tierkohle gekochten Lösung entstanden krystallisierte Anteile, die bedeutend tiefer schmolzen als das reine Camphoryl-neurin-perchlorat. Sie konnten durch mühseliges fraktioniertes Krystallisieren in das etwas leichter lösliche Camphoryl-neurin-perchlorat vom Smp. 237–238° und in ein neues schwerer lösliches Perchlorat vom Smp. 130° zerlegt werden. Ein Mischschmelzpunkt dieses Körpers vom Smp. 130° mit Camphoryl-neurin-perchlorat lag bei 120–143°. Die Menge dieser Substanz reichte aber nicht zu einer Konstitutionsbestimmung. Die Analysen ergaben folgende Werte:

0,1351 g Subst. gaben 4,85 cm³ N₂ (9°, 743 mm)

0,1503 g Subst. gaben 0,0967 g AgCl

0,1584 g Subst. gaben 0,1007 g AgCl

Gef. N 4,20 Cl 15,92; 15,73%

Einwirkung von Acetylchlorid auf Camphoryl-cholin.

Die freie, über Phosphorpentoxyd getrocknete Ammoniumbase, Camphoryl-cholin, wurde mit überschüssigem Acetylchlorid an einem mit einem Calciumchloridrohr verschlossenen Rückflusskühler bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung gekocht. Dann wurde das unveränderte Acetylchlorid auf dem Wasserbade verjagt und die Salzsäure durch wiederholtes Eindampfen mit Wasser möglichst entfernt. Nach dem Zusatz von Perchlorsäure und dem Umkrystallisieren mit Tierkohle erhielt man schöne Krystalle des Camphoryl-neurin-perchlorates vom Smp. 233°. Merkwürdigerweise ging der Schmelzpunkt beim weiteren Umkrystallisieren dieses Perchlorates herunter auf 130–150°.

Bei einem zweiten Versuche wurde nach dem Verjagen des Acetylchlorides nicht weiter mit Wasser erwärmt; es blieb ein gelbroter Syrup zurück, aus dem sich einige wenige Krystallnadeln ausschieden. Dieses Produkt wurde noch nicht weiter untersucht; vielleicht liegt das Acetylderivat des Camphoryl-cholins vor. Es scheint kein Camphoryl-neurin zu sein, da es kein krystallisierendes Perchlorat gibt.

Camphoryl-dimethyl-bromäthyl-ammonium-bromid. (Formel XII.)

11,7 g Dimethyl-aminocampher und 11,3 g Äthylenbromid wurden in einem Bombenrohr 45 Stunden im Wasserbade erhitzt. Es entstand eine feste, braune, von weissen Kryställchen durchsetzte Masse, das Reaktionsprodukt war fast ganz in Wasser löslich und reagierte auf Kongopapier schwach sauer. Die braun gefärbte Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt, dann mit Tierkohle gekocht und filtriert. Beim Eindunsten wurde eine bräunliche, feste, amorphe Masse erhalten, die sich nur schwierig reinigen liess, deshalb wurde die wässrige Lösung gleich weiter verarbeitet.

Ein Drittel davon wurde mit feuchtem Silberoxyd (aus 8,45 g Silbernitrat und 2 g Natriumhydroxyd) eine halbe Stunde geschüttelt; bald schied sich ein starker Silberspiegel ab. Die durch Filtrieren vom Silberbromid und vom Silber getrennte Lösung reagierte sehr stark alkalisch, mit Perchlorsäure und mit Tetrachloroaurisäure gab sie die unten beschriebenen Salze des Camphoryl-neurins (Formel XI). Beim Eintrocknen im Vakuumexsikkator bei 30–40° zersetzte sich aber das Präparat etwas, es löste sich in Wasser nicht wieder ganz klar auf, mit Perchlorsäure entstand dann ein zu tief schmelzendes Salz.

Perchlorat. Eine Probe der frisch dargestellten, das Camphoryl-neurin enthaltenden Lösung wurde mit Perchlorsäure versetzt. Sofort fiel ein weisser Niederschlag aus; zur Entfernung von schmierigen Anteilen wurde mit Tierkohle gekocht und heiss filtriert; beim Erkalten schieden sich die schönen, oben beschriebenen Blättchen des Camphoryl-neurin-perchlorates aus, die den Smp. 237–238° zeigten und mit dem aus Camphoryl-cholin-bromid mit Salzsäure dargestellten Präparate identisch waren.

Goldkomplexsalz. Die wässrige Lösung des Camphoryl-neurins wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Tetrachloroaurisäure-lösung versetzt; sofort fiel ein hellgelbes, flockiges Goldkomplexsalz aus; es war in Wasser schwer löslich, konnte aus sehr viel heissem Wasser umkrystallisiert werden und wurde so in schönen, hellgelben, glänzenden Blättchen vom Smp. 213–218° erhalten.

0,1349 g Subst. gaben 0,0474 g Au

$C_{14}H_{24}ONCl_4Au$ Ber. Au 35,14 Gef. Au 35,14%

Chlor-acetyl-aminocampher. (Formel XIII.)

64,5 g frisch destillierter Aminocampher wurden in 240 cm³ absolutem Benzol gelöst, mit 32 g reinem Pyridin versetzt und mit Eis gut gekühlt. Dann gab man durch einen Rückflusskühler allmählich 52 g Chlor-acetylchlorid zu, sofort schied sich unter Erwärmung ein dicker, weisser Niederschlag von Pyridin-chlorhydrat aus. Das Gemisch wurde über Nacht stehen gelassen, dann mit Wasser versetzt und kräftig durchgeschüttelt; die wässrige Lösung wurde von der Benzollösung getrennt und letztere über geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet, dann wurde das Benzol abdestilliert und der Rückstand unter vermindertem Druck fraktioniert. Chlor-acetylaminocampher wurde so als dicke, gelbe, zähflüssige, klebrige Masse vom konstanten Sdp. 194° unter 13 mm Druck erhalten. Der Sdp. im Hochvakuum von 0,007 mm Hg lag bei 114°.

Ausbeute: 76,3 g = 81 % der Theorie.

0,1941 g Subst. gaben 0,4218 g CO₂ und 0,1271 g H₂O

0,2120 g Subst. gaben 11,2 cm³ N₂ (15°, 726 mm)

0,1642 g Subst. gaben 0,0967 g AgCl

$C_{12}H_{13}O_2NCl$ Ber. C 59,11 H 7,45 N 5,75 Cl 14,56%

Gef. „ 59,27 „ 7,33 „ 5,87 „ 14,57%

Chlorhydrat. Aus der ätherischen Lösung des Chlor-acetylaminocamphers liess sich mit Chlorwasserstoffgas ein weisses, sehr hygroskopisches, salzsaures Salz ausfällen, das aber an der Luft sofort zu einer klebrigen Masse zerfloss.

Einwirkung von Ammoniak. 13 g Chlor-acetylaminocampher wurden in absolutem Alkohol gelöst, im Eis-Kochsalzkältegemisch mit trockenem Ammoniakgas gesättigt und mehrere Tage in einer Druckflasche stehen gelassen. Bald schieden sich Krystalle von Ammoniumchlorid ab, die Flasche wurde geöffnet, die Lösung nochmals mit Ammoniak gesättigt und wieder stehen gelassen. Dann wurde von dem abgeschiedenen Ammoniumchlorid abfiltriert und mit Alkohol nachgewaschen, das Filtrat wurde eingedunstet und im Vakuumexsikkator getrocknet. Es entstand eine gelbbraune, feste, etwas klebrige Masse, die fast ganz in Benzol löslich war. Zurück blieben nur Spuren eines weissen, in Salzsäure löslichen Körpers, von dem jedoch nicht genügend erhalten wurde, um eine genauere Untersuchung durchzuführen. Die gelbbraune, harzige Hauptmasse konnte aus keinem Lösungsmittel zur Krystallisation gebracht werden. Ihre nähere Untersuchung steht noch aus, ebenso das Studium des Einwirkungsproduktes von Monomethylamin auf das Chloracetyl-derivat.

Dimethyl-amino-acetyl-aminocampher. (Formel XIV.)

13,5 g Chlor-acetyl-aminocampher wurden in 5 cm³ absolutem Alkohol gelöst, im Eis-Kochsalzkältegemisch gut gekühlt, mit 5 g wasserfreiem Dimethylamin versetzt und in einer gut verschlossenen Flasche mit eingeschliffenem Glasstopfen stehen gelassen. Bald schieden sich Krystallblättchen von Dimethylamin-chlorhydrat ab, das Gemisch erwärmte sich und gab ziemlich starken Überdruck. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde das Produkt noch einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde es mit Wasser versetzt, ausgeäthert und die ätherische Lösung über geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb ein gelbes Öl zurück, das mit 20-proz. Perchlorsäure sofort eine weisse, feste Masse gab. Sie liess sich sehr gut aus heissem Wasser umkrystallisieren, wobei das Perchlorat des Dimethyl-aminoacetyl-aminocamphers in warzenförmigen, weissen Krystallen vom Smp. 228° erhalten wurde.

0,0751 g Subst. gaben 0,1316 g CO₂ und 0,0491 g H₂O

0,1662 g Subst. gaben 11,5 cm³ N₂ (12°, 733 mm)

0,1328 g Subst. gaben 0,0539 g AgCl

C₁₄H₂₅O₆N₂Cl Ber. C 47,64 H 7,15 N 7,94 Cl 10,05%

Gef. „ 47,79 „ 7,32 „ 7,88 „ 10,04%

(Acet-amino-camphoryl)-dimethyl-ammonium-bromid-essigsäure-äthylester.

Bromid des (Acetamino-camphoryl)-dimethyl-glycin-äthylesters.
(Formel XV.)

10,7 g Dimethyl-amino-acetyl-aminocampher versetzte man mit 9 g Brom-essigsäure-äthylester und schüttelte gut durch. Das Gemisch erwärmte sich unter Bildung einer dicken, zähflüssigen Masse; nach zweistündigem Stehen wurde sie in Wasser gelöst und von den nicht umgesetzten Ausgangsmaterialien durch siebenmaliges Ausäthern gereinigt. Die wässrige Lösung wurde im Vakuumexsikkator eingedunstet und zum Schluss über Phosphorpentoxyd getrocknet. So wurde das Anlagerungsprodukt, ein (Acet-amino-camphoryl)-dimethyl-ammoniumbromid-essigsäure-äthylester als harte, spröde, fast farblose, kolophoniumartige Masse erhalten.

Perchlorat. Ihre wässrige Lösung gab mit verdünnter Perchlorsäure ein anfangs öliges, bald aber fest werdendes Perchlorat, das in heissem Wasser ziemlich, in kaltem sehr schwer löslich war und aus der heissen wässrigen Lösung beim Erkalten in feinen, weissen, nadeligen Krystalligeln vom Smp. 135° auskrystallisierte.

0,1191 g Subst. gaben 0,2158 g CO₂ und 0,0748 g H₂O

0,1180 g Subst. gaben 6,5 cm³ N₂ (10°, 743,5 mm)

0,1390 g Subst. gaben 0,0458 g AgCl

C₁₈H₃₁O₈N₂Cl Ber. C 49,23 H 7,12 N 6,39 Cl 8,08%

Gef. „ 49,42 „ 7,03 „ 6,42 „ 8,15%

Erwärmen mit verdünnter Natronlauge auf dem Wasserbade führt zu baldiger Zersetzung.

(Acet-amino-camphoryl)-betain. (Formel XVI.)

Die wässrige Lösung des (Acet-amino-camphoryl)-dimethylammonium-bromid-essigsäure-äthylesters wurde mit frisch gefälltem Silberoxyd durchgeschüttelt, die Lösung durch Filtrieren vom überschüssigen Silberoxyd und vom Silberbromid befreit und im Exsikkator eingedunstet. Bald schieden sich schöne, gedrungene, weisse Krystalle ab, die sich gut aus heissem Wasser oder aus heissem Alkohol umkrystallisieren liessen und dann bei 248° schmolzen. Geschmack bittersüss.

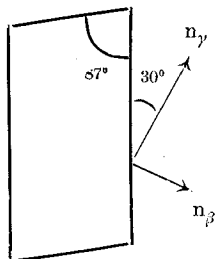
(Acet-amino-camphoryl)-betain ist in heissem Wasser und in heissem Alkohol ziemlich leicht, aber schwer löslich in kaltem Wasser und in kaltem Alkohol. In den meisten organischen Lösemitteln ist es hingegen unlöslich. Ziemlich gut löst es sich bei Zimmertemperatur in einer Mischung von Wasser und Pyridin (3:1).

0,0916 g Subst. gaben	0,2085 g CO_2 und	0,0718 g H_2O
0,1068 g Subst. gaben	0,2419 g CO_2 und	0,0777 g H_2O
0,1377 g Subst. gaben	10,55 cm^3 N_2 (12° , 754,5 mm)	
0,0865 g Subst. gaben	6,7 cm^3 N_2 ($9,5^{\circ}$, 732 mm)	
$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2$	Ber. C 61,89	H 8,45 N 9,03%
	Gef. „ 62,08; 61,77	„ 8,77; 8,14 „ 8,98; 8,90%

Die krystallographischen Untersuchungen wurden von Herrn Professor Dr. M. Reinhard und Herrn F. Spaenhauer im mineralogischen Institut der Universität Basel ausgeführt; wir möchten ihnen an dieser Stelle unsern besten Dank aussprechen.

(Acet-amino-camphoryl)-betain krystallisiert in weissen, blättrigen oder rosettenförmigen Aggregaten, die ein Messen der Einzelindividuen mit dem Goniometer nicht gestatten. Die mikroskopische Untersuchung von zerstoßenem Material ergab folgendes:

Die Krystalle besitzen eine gute Spaltbarkeit. Beim Pulverisieren erhält man Spaltplättchen, die alle gleich orientiert sind. Ausser dieser einen guten Spaltbarkeit finden sich noch zwei andere Spalttrichtungen, die einen Winkel von 87° miteinander bilden. Sie sind weniger gut als die erste und konnten auf dem Universaldrehtisch nicht genau eingestellt werden, da sie die Präparate nicht vollständig durchsetzen. Sie stehen aber wahrscheinlich senkrecht auf die Hauptspalttrichtung und bilden oft die Begrenzung der Spaltplättchen, die dann beinahe rechteckig erscheinen.



Optisches: Die Krystalle sind zweiachsig positiv, und die Auslösungsschiefe von n_{γ} beträgt 30° im spitzen Winkel. Im Konoskop sieht man den Austritt einer sehr stumpfen Mittellinie n_{α} . Eine optische Achse konnte auch mit Hilfe des Universal-

drehtisches nicht ins Gesichtsfeld gebracht werden; der Achsenwinkel ist also kleiner als 40° . Nach der Einbettungsmethode wurden folgende Brechungsindices bestimmt: $n_\gamma = 1,557$, $n_\beta = 1,53$ (zwischen 1,522 und 1,536), n_α konnte nicht bestimmt werden, ist aber infolge des kleinen Achsenwinkels nur wenig geringer als n_β . Die Differenz $n_\gamma - n_\beta = 0,027$ entspricht also beinahe der maximalen Doppelbrechung.

Da die Auslöschung nicht gerade oder symmetrisch ist, kommt nur das monokline oder das triklone Krystallsystem in Frage, zwischen denen nicht sicher entschieden werden kann. Wahrscheinlich krystallisiert das (Acet-amino-camphoryl)-betain monoklin; die Hauptspaltrichtung wäre dann (010), die beiden andern entsprächen zwei Flächen aus der Querzone und die krystallographische b -Achse fiel mit der stumpfen Mittellinie n_α zusammen.

Perchlorat. (Acet-amino-camphoryl)-betain wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Perchlorsäure versetzt; der ausfallende weisse Niederschlag wurde mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisiert und in dichten, kugeligen Krystallgeln vom Smp. 217° erhalten.

0,0993 g Subst. gaben	0,1697 g CO_2 und	0,0583 g H_2O
0,1111 g Subst. gaben	6,60 cm^3 N_2 ($9,5^\circ$, 729 mm)	
0,1325 g Subst. gaben	0,0466 g AgCl	
$\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{O}_8\text{N}_2\text{Cl}$	Ber. C 46,75 H 6,63 N 6,82 Cl 8,64%	
	Gef. „ 46,61 „ 6,57 „ 6,80 „ 8,70%	

(Acet-amino-camphoryl)-trimethyl-ammonium-chlorid.
Dimethyl-amino-acetyl-aminocampher-chlormethylat. (Formel XVII.)

12 g Chlor-acetyl-aminocampher, in 5 cm^3 absolutem Alkohol gelöst, versetzte man im Kältegemisch mit 5 g wasserfreiem Trimethylamin und liess in verschlossener Flasche drei Tage stehen. Das Gemisch wurde zuerst syrupartig dickflüssig, dann erstarrte es zu einer festen, weissen Masse, diese wurde mit absolutem Äther kräftig durchgearbeitet, um unveränderten Chlor-acetyl-aminocampher zu entfernen, dann wurde sie unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit auf einem Glasfiltertiegel abgesaugt und mit absolutem Äther nachgewaschen. Das entstandene Chlormethylat war in Wasser und in Alkohol sehr leicht löslich, schwer löslich in Essigester, fast unlöslich in Äther und in Benzol. Aus einem Gemisch von Alkohol und Essigester liess es sich umkrystallisieren und schmolz dann bei 224° . Es ist hygroskopisch und wird an der Luft rasch klebrig.

6,623 mg Subst. gaben	0,538 cm^3 N_2 (17° , 738 mm)
0,2117 g Subst. gaben	0,1016 g AgCl
$\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$	Ber. N 9,26 Cl 11,72%
	Gef. „ 9,28 „ 11,87%

Perchlorat. Eine wässrige Lösung des Chlormethylates wurde mit Perchlorsäure versetzt. Sofort fiel ein Salz aus, das sich aus heissem Wasser leicht umkrystallisieren liess und nach mehrmaligem Umkrystallisieren in schönen, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 110° erhalten werden konnte.

0,0767 g Subst. gaben	0,1382 g CO_2 und	0,0520 g H_2O
0,1232 g Subst. gaben	8,18 cm^3 N_2 (9° , 733 mm)	
0,1761 g Subst. gaben	0,0693 g AgCl	
$\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{O}_6\text{N}_2\text{Cl}$	Ber. C 49,09 H 7,42 N 7,64 Cl 9,67%	
	Gef. „ 49,14 „ 7,59 „ 7,66 „ 9,74%	

Goldkomplexsalz. Aus der wässrigen Lösung des Chlormethylates fiel bei Zusatz von Tetrachloraurisäure-lösung ein schönes Goldkomplexsalz aus, das aus heissem Wasser in feinen, hellorange-gelben Nadelchen vom Smp. 175° auskrystallisierte.

4,015 mg Subst. gaben 4,365 mg CO_2 und 1,610 mg H_2O

0,3017 g Subst. gaben 0,0987 g Au

$\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_4\text{Au}$ Ber. C 29,69 H 4,49 Au 32,53%

Gef. „ 29,65 „ 4,49 „ 32,71%

(Acet-amino-camphoryl)-trimethyl-ammonium-hydroxyd.

Trimethyl-oxy-ammonium-acetyl-aminocampher. (Formel XVIII.)

7,6 g (Acet-amino-camphoryl)-trimethyl-ammonium-chlorid wurden in Wasser gelöst und mit einer Aufschlammung von frisch dargestelltem Silberoxyd (aus 8,45 g Silbernitrat) vermischt und gut durchgeschüttelt. Nach dem Filtrieren blieb eine stark alkalisch reagierende Lösung zurück, die im Vakuumexsikkator eingedunstet wurde, dabei schied sich ein Silberspiegel ab. Die Lösung wurde filtriert und zur Trockne eingedunstet. So wurde die freie quaternäre Base als hygroskopische, in Wasser sehr leicht lösliche, bittersüss schmeckende, glasige, amorphe Masse erhalten, die mit Perchlorsäure wieder ein Perchlorat gab, welches wie das aus dem (Acet-amino-camphoryl)-trimethyl-ammonium-chlorid dargestellte Perchlorat bei 110° schmolz. Ebenso gab die freie Base mit Tetrachloraurisäure und verdünnter Salzsäure das gleiche Goldkomplexsalz vom Smp. 175° wie (Acet-amino-camphoryl)-trimethyl-ammonium-chlorid mit Goldchlorid (Mischschmelzpunkt 174°).

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

Pflanzenfarbstoffe XXXV ¹⁾.

Zur Konstitution des β -Carotins und β -Dihydro-carotins

von P. Karrer und R. Morf.

(22. VIII. 31.)

Nachdem sich herausgestellt hatte, dass Rüben-carotin eine Mischung von zwei Isomeren, β - und α -Carotin, ist²⁾, war es nötig, die s. Z. durchgeführten Abbaureaktionen, die mit Mischungen der beiden Formen vorgenommen worden waren, mit den einheitlichen Substanzen zu wiederholen.

Reines, optisch inaktives β -Carotin (die vollständige optische Inaktivität wurde auch an konzentrierteren Lösungen des Dihydro-

¹⁾ XXXIV. Mitteilung, Helv. **14**, 845 (1931).

²⁾ P. Karrer, A. Helfenstein, H. Wehrli, B. Pieper und R. Morf, Helv. **14**, 614 (1931); R. Kuhn und E. Lederer, B. **64**, 1349 (1931).

Goldkomplexsalz. Aus der wässrigen Lösung des Chlormethylates fiel bei Zusatz von Tetrachloraurisäure-lösung ein schönes Goldkomplexsalz aus, das aus heissem Wasser in feinen, hellorange-gelben Nadelchen vom Smp. 175° auskrystallisierte.

4,015 mg Subst. gaben 4,365 mg CO_2 und 1,610 mg H_2O

0,3017 g Subst. gaben 0,0987 g Au

$\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_4\text{Au}$ Ber. C 29,69 H 4,49 Au 32,53%

Gef. „ 29,65 „ 4,49 „ 32,71%

(Acet-amino-camphoryl)-trimethyl-ammonium-hydroxyd.

Trimethyl-oxy-ammonium-acetyl-aminocampher. (Formel XVIII.)

7,6 g (Acet-amino-camphoryl)-trimethyl-ammonium-chlorid wurden in Wasser gelöst und mit einer Aufschlammung von frisch dargestelltem Silberoxyd (aus 8,45 g Silbernitrat) vermischt und gut durchgeschüttelt. Nach dem Filtrieren blieb eine stark alkalisch reagierende Lösung zurück, die im Vakuumexsikkator eingedunstet wurde, dabei schied sich ein Silberspiegel ab. Die Lösung wurde filtriert und zur Trockne eingedunstet. So wurde die freie quaternäre Base als hygroskopische, in Wasser sehr leicht lösliche, bittersüss schmeckende, glasige, amorphe Masse erhalten, die mit Perchlorsäure wieder ein Perchlorat gab, welches wie das aus dem (Acet-amino-camphoryl)-trimethyl-ammonium-chlorid dargestellte Perchlorat bei 110° schmolz. Ebenso gab die freie Base mit Tetrachloraurisäure und verdünnter Salzsäure das gleiche Goldkomplexsalz vom Smp. 175° wie (Acet-amino-camphoryl)-trimethyl-ammonium-chlorid mit Goldchlorid (Mischschmelzpunkt 174°).

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

Pflanzenfarbstoffe XXXV ¹⁾.

Zur Konstitution des β -Carotins und β -Dihydro-carotins

von P. Karrer und R. Morf.

(22. VIII. 31.)

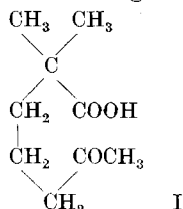
Nachdem sich herausgestellt hatte, dass Rüben-carotin eine Mischung von zwei Isomeren, β - und α -Carotin, ist²⁾, war es nötig, die s. Z. durchgeführten Abbaureaktionen, die mit Mischungen der beiden Formen vorgenommen worden waren, mit den einheitlichen Substanzen zu wiederholen.

Reines, optisch inaktives β -Carotin (die vollständige optische Inaktivität wurde auch an konzentrierteren Lösungen des Dihydro-

¹⁾ XXXIV. Mitteilung, Helv. **14**, 845 (1931).

²⁾ P. Karrer, A. Helfenstein, H. Wehrli, B. Pieper und R. Morf, Helv. **14**, 614 (1931); R. Kuhn und E. Lederer, B. **64**, 1349 (1931).

derivates bestätigt) lässt sich wie unfractioniertes Rüben-carotin¹⁾ durch Ozon zu Geronsäure (Formel I) abbauen. Wir haben diese als krystallisiertes Semicarbazon abgeschieden und ihre Menge so annähernd quantitativ bestimmt. Zum Vergleich wurde dann in genau gleicher Art die entsprechende Quantität β -Jonon ozonisiert und auch hier das entstandene Semicarbazon gewogen²⁾.



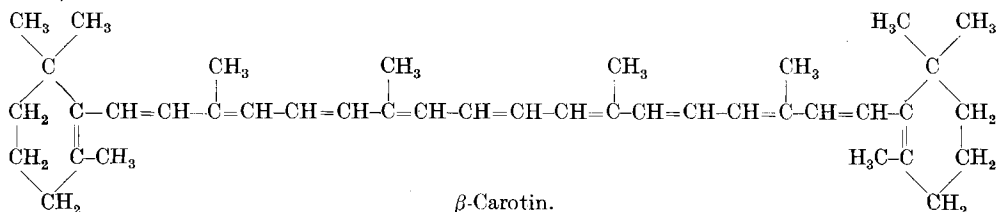
Die Versuche zeigen, dass die Geronsäuremenge, die man aus β -Carotin erhält, annähernd 2 „ β -Jononringen“ entspricht, wenn man die gewiss berechnete Annahme macht, dass diese Ringe sowohl im β -Carotin wie im β -Jonon unter völlig gleichen Reaktionsbedingungen ungefähr in derselben Ausbeute Geronsäure liefern.

Wir erhielten nämlich:

- a) aus β -Jonon 19,4% der theoretisch möglichen Menge Geronsäure-semicarbazon,
- b) aus β -Carotin 16,0% der theoretisch möglichen Menge Geronsäure-semicarbazon, berechnet für zwei „ β -Jononringe“.

Zu ähnlichen Resultaten waren auch *R. Pummerer, Rebmann und Reindel*³⁾ bei Wiederholung unserer Carotin-Ozonabbauversuche gelangt. Doch war dort noch unfractioniertes Rüben-carotin benutzt und die entstandene Geronsäure als Flüssigkeit, nicht in Form eines krystallisierten Derivates, quantitativ bestimmt worden.

Unsere neuen Geronsäurebestimmungen sprechen eindeutig für die Richtigkeit unserer s. Z. vorgeschlagenen symmetrischen β -Carotin-formel⁴⁾:



Reines, optisch inaktives β -Carotin wurde hierauf nach dem früher beschriebenen Reduktionsverfahren⁵⁾ mittels Aluminium-amalgam in β -Dihydro-carotin verwandelt und letzteres ozonisiert.

¹⁾ *P. Karrer, A. Helfenstein, H. Wehrli, A. Wettstein*, *Helv.* **13**, 1083 (1930).

²⁾ Für die freundliche Überlassung von reinem β -Jonon bin ich Hrn. Kollegen *Pummerer* zu Dank verbunden. *P. Karrer*.

³⁾ *B.* **64**, 492 (1931).

⁴⁾ *Helv.* **13**, 1083 (1930).

⁵⁾ *Helv.* **14**, 833, 841 (1931).

Dabei bildet sich ebenfalls Geronsäure. Wir erhielten 18,5% der theoretisch möglichen Menge, bezogen auf 2 β -Jononringe. Daraus geht hervor, dass die Reduktion des β -Carotins mit Aluminium-amalgam nicht durch Anlagerung von Wasserstoff an den Enden des ganzen Systems konjugierter Doppelbindungen erfolgt, wie dies bei anderen Poly-enen häufig geschieht. Der von *R. Kuhn* und *A. Winterstein*¹⁾ bei den Diphenyl-poly-enen beobachtete Reaktionsmechanismus ist nicht für alle Poly-ene gültig und trifft insbesondere für β -Carotin nicht zu. Wahrscheinlich sind die beiden Ringdoppelbindungen in diesem Pigment wegen ihrer Stellung zwischen Seitenketten sterisch gehindert und daher schwerer reduzierbar.

Schliesslich möchten wir in diesem Zusammenhang noch auf die optische Drehung des α -Carotins zurückkommen²⁾.

Wie neuere Messungen ergeben haben, sind die Drehwerte in Benzol ausserordentlich stark von der Wellenlänge des benutzten Lichtes abhängig. So fanden wir für ein α -Carotinpräparat, von welchem uns Herr Prof. *R. Kuhn* auf unsere Bitte 4,5 mg überlassen hatte und das einen noch etwas höheren Drehwert als die zuletzt hier gewonnenen Substanzen besass, folgende Rotationsdispersion (in Benzol):

$$[\alpha]_c^{18} = + 248^{\circ} \quad [\alpha]_{643,5}^{18} = + 328^{\circ} \quad [\alpha]_{625,5}^{18} = + 394^{\circ} \quad [\alpha]_{607,5}^{18} = + 458^{\circ}$$

Experimentelles.

Ozonisierung von β -Jonon, β -Carotin und β -Dihydro-carotin.

Für die Ozonisierungen lösten wir 0,38 g β -Jonon bzw. 0,53 g β -Carotin, bzw. 0,53 g β -Dihydro-carotin in 10 cm³ Tetrachlorkohlensstoff und ozonisierten diese Lösung 24 Stunden. Hierauf gaben wir 10 cm³ Eisessig hinzu und behandelten weitere 24 Stunden mit Ozon.

Nach Zugabe von 90 cm³ Wasser wurde die Reaktionsmasse eine Stunde am Rückfluss gekocht, hierauf im Vakuum zur Syrupkonsistenz eingengt, zur Vertreibung der letzten Reste Essigsäure nochmals 50 cm³ Wasser zugefügt und wieder im Vakuum eingengt. Den Rückstand schüttelte man 5 mal mit je 100 cm³ Äther aus, entzog den vereinigten Ätherextrakten die Säurebestandteile durch

¹⁾ Helv. 11, 123 (1928).

²⁾ Wir haben s. Z. (Helv. 14, 615 (1931)) erwähnt, dass wir die Angaben von *Zechmeister*, dass Perhydro-carotin optisch inaktiv ist, ohne eigene Nachprüfung übernommen haben. Wie mir Herr Kollege *Zechmeister* freundlichst mitteilt, bezog sich seine Angabe auf Perhydro-carotin, das aus einem Carotinpräparat aus Paprika gewonnen worden war. Da in Paprika nur das optisch inaktive β -Carotin vorzukommen scheint (vgl. *Kuhn* und *Brockmann*, Z. physiol. Chem. 1931), so konnte das Perhydro-carotin des Hrn. Kollegen *Zechmeister* selbstverständlich ebenfalls keine Drehung aufweisen. Dass Perhydro-carotin aus Carotten optisch aktiv ist, wurde kürzlich hervorgehoben (Helv. 14, 843 (1931)).

5-maliges Ausschütteln mit je 8 cm³ konz. Natriumbicarbonatlösung, säuerte letztere mit Phosphorsäure an und zog erneut mit 500 cm³ Äther, der portionsweise angewandt wurde, aus. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde der Rückstand mit 5 cm³ heissem Wasser ausgezogen, die Lösung filtriert und mit einer solchen von 0,5 g Semicarbazid-chlorhydrat und 1 g Natriumacetat in 3 cm³ Wasser versetzt. Dabei trat fast momentan eine Ausscheidung des Geronensäure-semicarbazons ein, die sich allmählich vermehrte. Das schön krystallisierte Semicarbazon wurde nach 24-stündigem Stehen im Eisschrank abgenutscht und nach dem Trocknen gewogen. Die Verbindungen waren praktisch rein, vor der Schmelzpunktsbestimmung erfolgte Krystallisation aus Alkchl.

Ausbeuten:

a) Aus β -Jonon	89 mg = 19,4% d. Th.
b) Aus β -Carotin	74 mg = 16,0% d. Th. (für 2 β -Jononringe)
c) Aus β -Dihydro-carotin	85 mg = 18,5% d. Th. (für 2 β -Jononringe)

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Zur Kenntnis des Vitamins-A aus Fischtranen

von P. Karrer, R. Morf und K. Schöpp.

(22. VIII. 31.)

H. v. Euler und der eine von uns (*P. K.*) haben kürzlich in einer Notiz¹⁾ mitgeteilt, dass das Leberöl von Hippoglossus, welches bereits *Poulsso*n und *Schmidt-Nielsen* als sehr vitaminreich erkannt haben, ein geeignetes Material für die Gewinnung hochaktiver Vitamin-A-Präparate ist. Im folgenden beschreiben wir deren Herstellung sowie einige ihrer chemischen Eigenschaften. Das Ausgangsmaterial wurde uns freundlicherweise von Herrn Prof. *v. Euler* verschafft, wofür wir auch hier nochmals herzlich danken möchten.

Die Verseifung des aus den Fischlebern mit tiefsiedendem Petroläther extrahierten Öles geschah in üblicher Art mittels 12-proz. alkoholischer Kalilauge bei 60° in Stickstoffatmosphäre. Die Operation ist in einer Stunde beendet.

Der durch tiefsiedenden Petroläther ausgezogene unverseifbare Anteil enthält grosse Mengen von Sterinen und wird daher beim Verdampfen des Lösungsmittels nahezu fest. Durch Auflösen in heissem Methanol und mehrstündiges Aufbewahren der Flüssigkeit bei –15° krystallisieren die Sterine fast vollständig aus. Wir haben

¹⁾ Naturwissenschaften **19**, 676 (1931).

5-maliges Ausschütteln mit je 8 cm³ konz. Natriumbicarbonatlösung, säuerte letztere mit Phosphorsäure an und zog erneut mit 500 cm³ Äther, der portionsweise angewandt wurde, aus. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde der Rückstand mit 5 cm³ heissem Wasser ausgezogen, die Lösung filtriert und mit einer solchen von 0,5 g Semicarbazid-chlorhydrat und 1 g Natriumacetat in 3 cm³ Wasser versetzt. Dabei trat fast momentan eine Ausscheidung des Geronensäure-semicarbazons ein, die sich allmählich vermehrte. Das schön krystallisierte Semicarbazon wurde nach 24-stündigem Stehen im Eisschrank abgenutscht und nach dem Trocknen gewogen. Die Verbindungen waren praktisch rein, vor der Schmelzpunktsbestimmung erfolgte Krystallisation aus Alkchl.

Ausbeuten:

a) Aus β -Jonon	89 mg = 19,4% d. Th.
b) Aus β -Carotin	74 mg = 16,0% d. Th. (für 2 β -Jononringe)
c) Aus β -Dihydro-carotin	85 mg = 18,5% d. Th. (für 2 β -Jononringe)

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Zur Kenntnis des Vitamins-A aus Fischtranen

von P. Karrer, R. Morf und K. Schöpp.

(22. VIII. 31.)

H. v. Euler und der eine von uns (P. K.) haben kürzlich in einer Notiz¹⁾ mitgeteilt, dass das Leberöl von Hippoglossus, welches bereits Poulsson und Schmidt-Nielsen als sehr vitaminreich erkannt haben, ein geeignetes Material für die Gewinnung hochaktiver Vitamin-A-Präparate ist. Im folgenden beschreiben wir deren Herstellung sowie einige ihrer chemischen Eigenschaften. Das Ausgangsmaterial wurde uns freundlicherweise von Herrn Prof. v. Euler verschafft, wofür wir auch hier nochmals herzlich danken möchten.

Die Verseifung des aus den Fischlebern mit tiefsiedendem Petroläther extrahierten Öles geschah in üblicher Art mittels 12-proz. alkoholischer Kalilauge bei 60° in Stickstoffatmosphäre. Die Operation ist in einer Stunde beendet.

Der durch tiefsiedenden Petroläther ausgezogene unverseifbare Anteil enthält grosse Mengen von Sterinen und wird daher beim Verdampfen des Lösungsmittels nahezu fest. Durch Auflösen in heissem Methanol und mehrstündiges Aufbewahren der Flüssigkeit bei –15° krystallisieren die Sterine fast vollständig aus. Wir haben

¹⁾ Naturwissenschaften 19, 676 (1931).

sie bei -15° abgenutscht, das Filtrat konzentriert und nochmals in den Kälteraum gestellt, worauf weitere kleine Sterinmengen ausfallen und abgetrennt werden.

Nun verdünnen wir mit etwas Wasser und ziehen mit Petroläther (Sdp. 30°) aus. Dieser Extrakt hinterlässt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels das „Unverseifbare“ in Form eines hellbräunlichen Öles, das bereits die hohe *Carr-Price*'sche Reaktion von 5000—6000 C.L.O.-Einheiten aufweist.

Eine weitere Reinigung besteht in der Ausscheidung von inaktiven Beimengungen bei sehr tiefer Temperatur. Zu diesem Zweck löst man das „Unverseifbare“ in etwas Methanol und stellt diese Lösung in eine Kühlmischung von Kohlendioxydschnee und Aceton. Hierbei fällt ein teilweise flockiger, teilweise klebriger Niederschlag aus, welcher bei -60° abfiltriert oder abzentrifugiert wird. Er besitzt eine relativ kleine C.L.O.-Zahl, z. B. 1000 oder 2000, die ohne Zweifel von noch anhaftendem Vitamin-A herrührt. Das bei -60° vollständig klare Filtrat verdünnen wir mit etwas Wasser und ziehen das „Unverseifbare“ wieder in tiefsiedenden Petroläther. Dieser hinterlässt nach dem Verdunsten ein hellgelbes Öl mit stark erhöhter *Carr-Price*'scher Reaktion, z. B. 8000.

Für eine weitere Reinheitssteigerung diente die fraktionierte Adsorption an Tonerde (Fasertonerde *Merek*), und zwar in der Form der *Tswett*'schen chromatographischen Methode¹⁾. Die Petrolätherlösung des Vitaminpräparates wurde langsam durch eine vertikal gestellte Glasröhre, welche mit der Tonerde gefüllt war, gesaugt, wobei die Substanz in einer mehrere Zentimeter tiefen Schicht adsorbiert wurde. Durch Nachwaschen mit Petroläther liess sich diese Schicht noch etwas verbreitern²⁾.

Hierauf zerlegten wir sie in drei Teile: eine obere (*o*), eine mittlere (*m*) und eine untere (*u*), lösten von allen drei Adsorbaten das Vitaminpräparat durch Extraktion mit einer Mischung von tiefsiedendem Petroläther und etwas Methanol ab, schüttelten in diesen Extrakten den Methylalkohol mit Wasser aus und verdunsteten die Petrolätherlösungen einzeln.

Von den vitaminhaltigen Rückständen besaßen die aus der obersten (*o*) und untersten (*u*) Adsorptionsschicht stammenden kleinere *Lovibond*-Werte, dagegen war dieser in dem Präparat aus der Mittelschicht (*m*) weiter erhöht, z. B.

Fraktion aus oberster	Adsorptionsschicht	3400 C. L. O.
„ „ mittlerer	„	9100 C. L. O.
„ „ unterster	„	4800 C. L. O.

¹⁾ Ber. botan. Ges. **24**, 316, 384 (1906).

²⁾ Von Calciumcarbonat wird das Lebertranvitamin-A nicht adsorbiert; es verhält sich in dieser Beziehung wie Carotin, welches auch durch Tonerde, dagegen nicht durch CaCO_3 zurückgehalten wird, während Xanthophyll auch an CaCO_3 haftet.

Das Präparat mit 9100 C.L.O.-Einheiten wurde hierauf einer zweiten fraktionierten Adsorption unterworfen, wobei sich die C.L.O.-Zahl der Mittelfraktion noch auf 10500 erhöhte. Eine dritte Fraktionierung führte zu keiner weiteren Steigerung.

Diese beste Vitamin-A-Fraktion ist ein rein hellgelbes, nur in der Wärme noch fließendes Öl, etwa von der Farbe des Dihydrocrocetins oder Dihydrocarotins. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löst es sich leicht auf; an der Luft wird es oxydiert, jedoch scheint die Autoxydierbarkeit jene der empfindlichen Carotinoide kaum zu übertreffen.

Die *Carr-Price*'sche Reaktion ist die stärkste, die bisher an irgend welchen Vitamin-A-Präparaten beobachtet werden konnte. Da ein guter Dorschlebertran etwa die C.L.O.-Zahl 1, Carotin 700 besitzt, so ist die Blaufärbung, welche Antimontrichlorid mit unserem Präparat gibt, 10000mal stärker als diejenige des Dorschtrans und ca. 13 bis 15 mal stärker als die Carotinreaktion. Durch die Freundlichkeit der Herren Prof. N. Suzuki und Dr. Nakamiya, die uns ein Präparat von japanischem Biosterin¹⁾ überliessen, waren wir in der Lage, auch dieses mit unserem Produkte zu vergleichen. Das „Biosterin“ stellt sehr wahrscheinlich das stärkste Vitamin-A-Präparat dar, welches bisher hergestellt worden ist. Wir fanden seine C.L.O.-Zahl ca. 1200, also 8 bis 9mal tiefer als diejenige unseres Produktes.

Herr Kollege v. Euler, welcher das Vitamin-A-Präparat von 10500 C.L.O.-Einheiten an Vitamin-A-frei ernährten Ratten prüfte, fand, dass 0,005 mg (5 γ) pro Tag und Tier die Grenzdosis für normale Zuwachswirkung ist. Das Präparat ist also 10mal stärker als Carotin und mindestens 10mal aktiver als Biosterin.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass Zuwachswirkung und *Carr-Price*'sche Reaktion annähernd parallel verlaufen, was bisher noch nicht allgemeine Anerkennung fand.

Die physiologische Wirkung unserer Vitamin-A-Präparate liegt bereits so hoch, dass es sich lohnt, sie in chemischer Hinsicht kurz zu beschreiben. Ihr Kohlenstoffgehalt beträgt 83—84%, ihr Wasserstoffgehalt 10,5%. Sie enthalten also Sauerstoff. Die Molekulargewichtsbestimmung in Campher ergab ein Mol.-Gew. 320. Dies steht in auffallend guter Übereinstimmung mit einer Zahl, die R. Bruins, J. Overhoff und L. K. Wolff kürzlich für den die *Carr-Price*'sche Reaktion zeigenden Anteil des Dorschlebertrans aus osmotischen Messungen berechnet haben²⁾. Wir möchten ihr aber trotzdem nicht zuviel Bedeutung zulegen.

¹⁾ Scientific Papers Institute physical and chemical Research. Japan Vol. 3, 81 (1925); 7, 121 (1927).

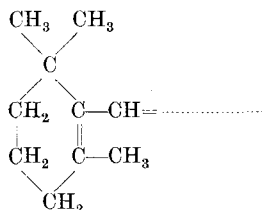
²⁾ Biol. Journal 25, 430 (1931).

Bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam verhält sich das Vitamin-A-Präparat ähnlich wie die Carotinoide; es wird allmählich reduziert, aber relativ langsam. So zeigte ein Vitamin-A-Präparat von 6500 C.L.O.-Einheiten, von welchem 0,3 g mit 40 g Aluminiumamalgam in Äther reduziert wurden, nach halbstündiger Reduktion nur wenig verminderte *Lovibond*-Zahl; als man mit weiteren 40 g Aluminiumamalgam die Reduktion fortsetzte, war die C.L.O.-Zahl nach zweistündiger Reduktion immer noch 3400, nach achtstündiger Reduktion noch 1800. Ähnlich verhält sich Carotin.

Dagegen setzte das Vitamin-A-Präparat der katalytischen Reduktion mit Wasserstoff und Platinoxid grösseren Widerstand entgegen als die meisten Carotinoide. Die Reduktion verlief auch bei Anwendung von viel Platinoxid langsam, was aber vielleicht auf vorhandene Katalysatorgifte zurückzuführen ist.

Im höchsten Vakuum lässt sich Vitamin-A teilweise unzersetzt destillieren.

Das interessanteste Ergebnis lieferte der Ozonabbau. Hierbei entsteht Geronsäure, und zwar um so mehr, je höher die *Lovibond*-Zahl des Präparates ist. Aus 0,7 g Vitamin-A-Präparat mit 10500 C.L.O.-Einheiten erhielten wir 57 mg krystallisiertes Geronsäuresemicarbazon. Aus diesem Versuch ergibt sich eindeutig, dass das Vitamin-A des Lebertrans dasselbe Kohlenstoffringsystem wie Carotin und β -Ionon enthält, d. h. die Molekel weist folgende Gruppierung auf:

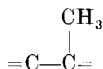


In diesem Sinne ist also das Vitamin-A aus Lebertran ein Carotinderivat.

Die Menge der erhaltenen Geronsäure gestattet auch einen vorläufigen Schluss bezüglich der Quantität von reinem Vitamin, welches in unseren besten Vitamin-A-Präparaten enthalten ist. Da das Ozonabbauverfahren, wie in der vorigen Abhandlung festgestellt wurde, ca. 16—20% der theoretisch möglichen Geronsäuremenge liefert, so berechnet sich, unter Zugrundelegung eines ungefähren Mol.-Gew. von 320 und eines β -Iononringes für das Vitamin, der Prozentgehalt des Präparates an Vitamin-A auf ca. 50—80%.

Nach Versuchen von Dr. *Demole* enthalten unsere Präparate ausserdem noch ca. 5% Vitamin-D.

Bei der Kaliumpermanganatoxydation der hochaktiven Lebertran-Vitamin-A-Präparate entstehen wie aus den Carotinoiden erhebliche Mengen Essigsäure; dies spricht für das Vorkommen von Atomgruppierungen



wie sie Carotin und seinen Verwandten eigen sind ¹⁾. Die Quantität entsprach 8,5% Kohlenstoff-Methyl, während im Carotin 11,2% CH₃-Gruppen vorkommen, die im Permanganatabbau in Essigsäure übergehen.

Von konzentrierter Schwefelsäure wird Lebertran-Vitamin-A mit intensiv violettroter Farbe gelöst, die in der Nuance vollkommen der entsprechenden Farbenreaktion des Dihydro-croetins gleicht. Es ist daher wahrscheinlich, dass das Vitamin-A wie letzteres 6 konjugierte Doppelbindungen enthält.

Es sind Versuche in Aussicht genommen, synthetische Verbindungen, welche das Kohlenstoffringsystem des β -Jonons enthalten, darzustellen und auf Vitamin-A-Wirkung zu prüfen.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Zur Kenntnis hochkonzentrierter Vitamin-A-Präparate

von H. v. Euler und P. Karrer.

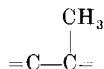
(27. VIII. 31.)

Lebern einer Fludern-Art, *Hippoglossus hippoglossus*, wurden etwa 5—8 Tage nach dem Schlachten der aus Norwegen kommenden Tiere in Stockholm teils mit Äther, teils mit Petroleumäther extrahiert, nachdem das in der Fleischmühle zerkleinerte Material mit Überschuss von wasserfreiem Natriumsulfat verrieben worden war. Es ist wichtig, das Verreiben mit Natriumsulfat sehr schnell durchzuführen, da sonst durch Oxydation ein nicht unerheblicher Teil des Vitamingehaltes der Lebern zerstört wird. Das Einengen der Äther- bzw. Petroläther-Extrakte geschah unter vermindertem Druck und möglichstem Ausschluss der Luft.

Aus diesen Extrakten wurden in Zürich durch ein Verfahren, welches in einer vorhergehenden Mitteilung beschrieben ist, hochkonzentrierte Vitamin-A-Präparate gewonnen. Dieselben sind zunächst charakterisiert worden durch die Antimontrichlorid-Reaktion nach *Carr* und *Price*; wie in einer vorhergehenden Mitteilung kurz

¹⁾ P. Karrer und H. Wehrli, *Helv.* **12**, 1143 (1929); **13**, 1036 (1930).

Bei der Kaliumpermanganatoxydation der hochaktiven Lebertran-Vitamin-A-Präparate entstehen wie aus den Carotinoiden erhebliche Mengen Essigsäure; dies spricht für das Vorkommen von Atomgruppierungen



wie sie Carotin und seinen Verwandten eigen sind ¹⁾. Die Quantität entsprach 8,5% Kohlenstoff-Methyl, während im Carotin 11,2% CH₃-Gruppen vorkommen, die im Permanganatabbau in Essigsäure übergehen.

Von konzentrierter Schwefelsäure wird Lebertran-Vitamin-A mit intensiv violettroter Farbe gelöst, die in der Nuance vollkommen der entsprechenden Farbenreaktion des Dihydro-croetins gleicht. Es ist daher wahrscheinlich, dass das Vitamin-A wie letzteres 6 konjugierte Doppelbindungen enthält.

Es sind Versuche in Aussicht genommen, synthetische Verbindungen, welche das Kohlenstoffringsystem des β -Jonons enthalten, darzustellen und auf Vitamin-A-Wirkung zu prüfen.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Zur Kenntnis hochkonzentrierter Vitamin-A-Präparate

von H. v. Euler und P. Karrer.

(27. VIII. 31.)

Lebern einer Fludern-Art, *Hippoglossus hippoglossus*, wurden etwa 5—8 Tage nach dem Schlachten der aus Norwegen kommenden Tiere in Stockholm teils mit Äther, teils mit Petroleumäther extrahiert, nachdem das in der Fleischmühle zerkleinerte Material mit Überschuss von wasserfreiem Natriumsulfat verrieben worden war. Es ist wichtig, das Verreiben mit Natriumsulfat sehr schnell durchzuführen, da sonst durch Oxydation ein nicht unerheblicher Teil des Vitamingehaltes der Lebern zerstört wird. Das Einengen der Äther- bzw. Petroläther-Extrakte geschah unter vermindertem Druck und möglichstem Ausschluss der Luft.

Aus diesen Extrakten wurden in Zürich durch ein Verfahren, welches in einer vorhergehenden Mitteilung beschrieben ist, hochkonzentrierte Vitamin-A-Präparate gewonnen. Dieselben sind zunächst charakterisiert worden durch die Antimontrichlorid-Reaktion nach *Carr* und *Price*; wie in einer vorhergehenden Mitteilung kurz

¹⁾ P. Karrer und H. Wehrli, *Helv.* **12**, 1143 (1929); **13**, 1036 (1930).

erwähnt wurde¹⁾, konnte aus dem Hippoglossus-Extrakt ein Präparat hergestellt werden, welches mehr als 10000 C.L.O.-Einheiten (mehr als 100000 Blau-Werte, blue values) ergab, und welches in dieser Hinsicht also reines β -Carotin um das 13- bis 15-fache, Dorschlebertran mittlerer Stärke um etwa das 10000-fache übertrifft.

Man konnte bereits mit der Möglichkeit rechnen, dass ein nicht unwesentlicher Teil dieses Präparates das Vitamin-A der Fischleber darstellt, und es war deswegen von Interesse, einerseits die Wachstumswirkung dieses Präparates, andererseits die Absorption im Ultraviolett mit den entsprechenden Grössen des Carotins bzw. gewisser Carotinderivate zu vergleichen.

Wachstums-Wirkung.

Zwei Hippoglossus-Präparate kamen zur Untersuchung, nämlich das bereits erwähnte (I), mit einer Carr-Price-Reaktion von etwa 100000 Blau-Einheiten, und ein zweites, welches die genannte Reaktion mit etwa der halben Stärke, also mit rund 50000 Blau-Einheiten oder 5000 C.L.O.-Einheiten gab (II).

Die Präparate wurden in der gewöhnlichen Weise in Arachisöl gelöst, und zwar zu solchen Konzentrationen, dass die erforderlichen Dosen von den Ratten leicht und quantitativ aufgenommen wurden.

Hinsichtlich der Methodik können wir auf unsere früheren Arbeiten, in welchen Tierexperimente erwähnt sind und auf Arbeiten des Stockholmer Institutes verweisen.

Vitamin-A-Präparat aus Flundertran; 10 000 C. L. O.-Einheiten.
Präparat I.

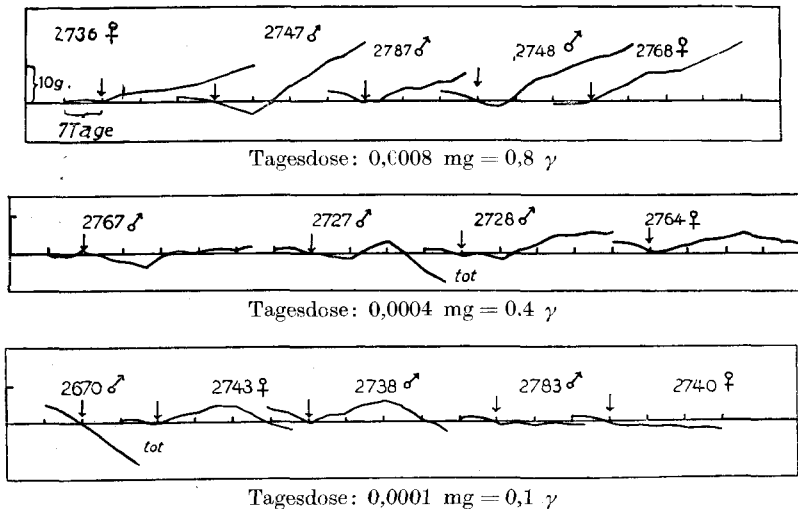
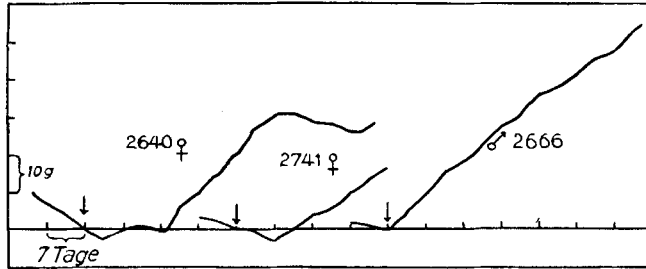


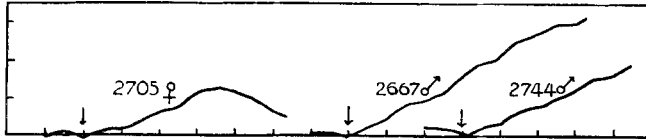
Fig. 1.

¹⁾ Karrer, Klusmann und Euler, Sv. Vet. Akad. Arkiv Kemi 10 B, Nr. 16 (1931).

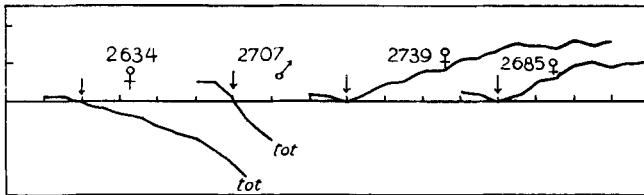
Vitamin-A-Präparat aus Flundertran; ca. 5000 C. L. O.-Einheiten.
Präparat II.



Tagesdose: 5 γ



Tagesdose: 1 γ



Tagesdose: 0,5 γ

Fig. 2.

Aus den hier angegebenen Kurven und weiteren noch im Gange befindlichen Versuchen ziehen wir den Schluss, dass die geringste Menge des Hippoglossus-Präparates I, welche noch ein deutliches Wachstum hervorruft, etwa 0,5 γ beträgt.

Das zweite Hippoglossus-Präparat mit rund 5000 C.L.O.-Einheiten hat sich biologisch nicht sehr viel schwächer erwiesen; Antimontrichlorid-Reaktion und biologische Wirkung gehen also hier nicht ganz parallel. Vielleicht kommt im Hippoglossus-Tran auch ein nicht wachstumsaktiver Stoff vor, der eine positive Carr-Price-Reaktion zeigt.

Die erwähnten Konzentrate aus Flundertran und ähnlichen Tranen sind die weitaus wirksamsten bis jetzt dargestellten Vitamin-A-Präparate.

In diesem Zusammenhang mag erwähnt werden, dass neuere Versuche zu noch wirksamerem Ausgangsmaterial als das Leberöl von *Hippoglossus* geführt haben. Aus einer Makrelen-Art, *Scombre-sox saurus*, haben wir neuerdings ein Öl gewonnen, welches bei Extraktion verschiedener Leber-Sendungen zwischen *Lovibond*-Werten von 200—500 C.L.O.-Einheiten variierte. Der durch Verseifung gewonnene unverseifbare Anteil zeigt ungefähr gleich hohe *Lovibond*-Werte wie die entsprechenden Fraktionen aus *Hippoglossus*-Tran; doch ist die Ausbeute aus dem Makrelen-Öl grösser.

Ein Leberöl von etwa ähnlicher Reaktion wurde aus einem Seevogel, *Larus marinus*, gewonnen. Die noch nicht abgeschlossenen Wachstumsversuche machen wahrscheinlich, dass diesen Ölen wenigstens die doppelte biologische Wirkung wie demjenigen aus *Hippoglossus* zukommt, und noch etwas wirksamer erweist sich der Extrakt der Lebern von *Bothus maxianus*, ein Lebermaterial, welches uns von dänischen Fischern übersandt wurde.

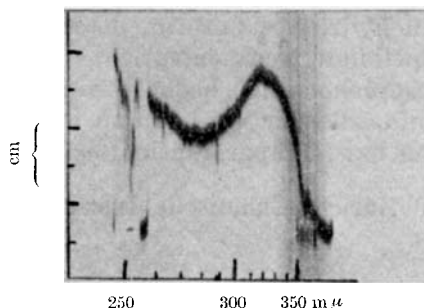


Fig. 3. *Hippoglossus*-Tran-Präparat 10 000 C. L. O.

Spektrophotometrische Untersuchung des Hippoglossus-Präparates I.

Durch neuere Untersuchungen sind *Morton*, *Heilbron*¹⁾, *Moore*²⁾ und *Capper*³⁾ zu der Auffassung geführt worden, dass das Vitamin-A durch gewisse Absorptionsbanden im Ultraviolett charakterisiert ist, besonders durch ein Band bei 325—330 mμ. Es war deswegen von Interesse, zu untersuchen, ob unser hochgereinigtes Vitamin-A-Präparat I durch Absorptionsbanden gekennzeichnet ist. In der Verdünnung 0,69 mg Präparat per cm³ Chloroform-Lösung erhielt

¹⁾ *Morton* und *Heilbron*, *Biochem. J.* **22**, 987 (1928); *Heilbron* und *Morton*, *Soc. Chem. Ind.* **50**, 183 (1931).

²⁾ *Moore*, *Biochem. J.* **23**, 803 (1929) und **24**, 692 (1930).

³⁾ *Capper*, *Biochem. J.* **24**, 980 (1930); *Capper*, *Mc Kibbin* und *Prentice*, *Biochem. J.* **25**, 265 (1931).

Dr. H. Hellström eine Spektralaufnahme, aus welcher mittels eines Mikrophotometers nach *Siegbahn* die Kurve der nebenstehenden Figur erhalten wurde. Das Präparat I ergibt also ein breites Band zwischen 300 und 340 $m\mu$. Bei diesem hochgereinigten Präparat tritt eine, wenn auch schwach ausgeprägte Feinstruktur zutage, deren Maxima bei 316 und 328 liegen.

Das Leberöl von *Scombresox saurus* wurde von E. Klusmann verseift und ergab bei der spektrophotometrischen Untersuchung ebenfalls zwei Maxima im Ultraviolett, nämlich bei 318 $m\mu$ und 331 $m\mu$. Besonders deutlich trat das Maximum 328—330 $m\mu$ im Verseifungsprodukt von *Bothus maxianus* hervor.

In diesem Zusammenhang ist erwähnenswert, dass das im Züricher Institut mit Aluminium-Amalgam reduzierte Präparat I die selektive Absorption verloren hatte und ein kontinuierliches Spektrum lieferte; überhaupt war die Absorption dieses reduzierten Präparates geringer als diejenige des nicht reduzierten.

In einer kurzen Notiz haben wir bereits vor einiger Zeit hervorgehoben¹⁾, dass ein hydriertes Carotin, dessen Hydrierungszahl im Mittel acht Doppelbindungen entspricht, das Absorptionsband 328—330 $m\mu$ ausgesprochen zeigt, begleitet von zwei anderen Banden, 315 $m\mu$ und 370 $m\mu$, die wir bis jetzt noch nicht mit Banden an anderen Substanzen bzw. Präparaten in Beziehung setzen konnten.

Stockholm und Zürich, Chemische Institute der Universitäten.

Pflanzenfarbstoffe XXXVI²⁾. Beitrag zur Kenntnis des Violaxanthins

von P. Karrer und R. Morf.

(22. VIII. 31.)

In denjenigen Carotinoiden, die mehr als 2 Sauerstoffatome enthalten, konnten wir bisher nie den gesamten Sauerstoff als Hydroxylsauerstoff charakterisieren. So liessen sich beim Fucoxanthin $C_{46}H_{56}O_6$ und Perhydro-fucoxanthin nur 4 bis 5 OH-Gruppen nach der Methode von *Zerewitinoff* nachweisen³⁾ und das Capsanthin $C_{35}H_{50}O_3$ ergab nur 2 aktive H-Atome; damit in Übereinstimmung

¹⁾ Euler, Karrer, Hellström und Rydbom, *Helv.* **14**, 842 (1931).

²⁾ XXXV. Mitteilung vorstehend, *Helv.* **14**, 1033 (1931).

³⁾ Karrer, Helfenstein, Wehrli, Pieper und Morf, *Helv.* **14**, 623 (1931).

Dr. *H. Hellström* eine Spektralaufnahme, aus welcher mittels eines Mikrophotometers nach *Siegbahn* die Kurve der nebenstehenden Figur erhalten wurde. Das Präparat I ergibt also ein breites Band zwischen 300 und 340 $m\mu$. Bei diesem hochgereinigten Präparat tritt eine, wenn auch schwach ausgeprägte Feinstruktur zutage, deren Maxima bei 316 und 328 liegen.

Das Leberöl von *Scombresox saurus* wurde von *E. Klusmann* verseift und ergab bei der spektrophotometrischen Untersuchung ebenfalls zwei Maxima im Ultraviolett, nämlich bei 318 $m\mu$ und 331 $m\mu$. Besonders deutlich trat das Maximum 328—330 $m\mu$ im Verseifungsprodukt von *Bothus maxianus* hervor.

In diesem Zusammenhang ist erwähnenswert, dass das im Züricher Institut mit Aluminium-Amalgam reduzierte Präparat I die selektive Absorption verloren hatte und ein kontinuierliches Spektrum lieferte; überhaupt war die Absorption dieses reduzierten Präparates geringer als diejenige des nicht reduzierten.

In einer kurzen Notiz haben wir bereits vor einiger Zeit hervorgehoben¹⁾, dass ein hydriertes Carotin, dessen Hydrierungszahl im Mittel acht Doppelbindungen entspricht, das Absorptionsband 328—330 $m\mu$ ausgesprochen zeigt, begleitet von zwei anderen Banden, 315 $m\mu$ und 370 $m\mu$, die wir bis jetzt noch nicht mit Banden an anderen Substanzen bzw. Präparaten in Beziehung setzen konnten.

Stockholm und Zürich, Chemische Institute der Universitäten.

Pflanzenfarbstoffe XXXVI²⁾. Beitrag zur Kenntnis des Violaxanthins

von *P. Karrer* und *R. Morf*.

(22. VIII. 31.)

In denjenigen Carotinoiden, die mehr als 2 Sauerstoffatome enthalten, konnten wir bisher nie den gesamten Sauerstoff als Hydroxylsauerstoff charakterisieren. So liessen sich beim Fucoxanthin $C_{46}H_{56}O_6$ und Perhydro-fucoxanthin nur 4 bis 5 OH-Gruppen nach der Methode von *Zerewitinoff* nachweisen³⁾ und das Capsanthin $C_{35}H_{50}O_3$ ergab nur 2 aktive H-Atome; damit in Übereinstimmung

¹⁾ *Euler, Karrer, Hellström* und *Rydbom*, *Helv.* **14**, 842 (1931).

²⁾ XXXV. Mitteilung vorstehend, *Helv.* **14**, 1033 (1931).

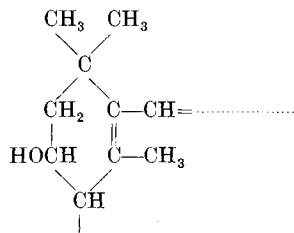
³⁾ *Karrer, Helfenstein, Wehrli, Pieper* und *Morf*, *Helv.* **14**, 623 (1931).

steht die Tatsache, dass sich bei der Veresterung des Capsanthins nur 2 Säurereste einführen lassen¹⁾, was unabhängig von uns auch *Zechmeister* und *L. v. Cholnoky* gefunden haben²⁾.

Eine Ausnahme hierzu würde das Violaxanthin $C_{46}H_{56}O_4$ sein, welches *R. Kuhn* und *A. Winterstein* in *Viola tricolor* entdeckten³⁾ und welches nach diesen Autoren bei der *Zerewitinoff*-Bestimmung 4 aktive Wasserstoffatome anzeigt. Aus den eingangs erörterten Gründen haben wir diese Angaben nachgeprüft, doch finden wir sowohl für Violaxanthin selbst wie für sein Perhydroderivat bei der *Zerewitinoff*-Bestimmung nur 3 OH-Gruppen. (Gef. Violaxanthin 2,9 und 3,1 aktive H; Perhydro-violaxanthin 3,1 und 3,1.) Damit wollen wir keineswegs behaupten, dass das vierte Violaxanthin-sauerstoffatom sicher nicht in Hydroxylform vorliegt; doch ist es jedenfalls dem Nachweis mit der Bestimmungsmethode nach *Zerewitinoff* nicht zugänglich.

Den Schmelzpunkt des reinen Violaxanthins finden wir 8° höher als *R. Kuhn* und *A. Winterstein*, nämlich bei 207—208° (korr.). Besonders schön krystallisiert die Verbindung aus einer Mischung von wenig Äther mit Methylalkohol.

Violaxanthin liefert beim Abbau mit Permanganatlösung as.-Dimethyl-bernsteinsäure; es verhält sich in dieser Beziehung somit wie Xanthophyll, Zeaxanthin und auch α -Carotin. Es ist daher wahrscheinlich, dass es dieselben Kohlenstoffringe wie die 3 letztgenannten Carotinoide enthält, nämlich



Experimentelles.

Zerewitinoff-Bestimmungen:

a) Violaxanthin:

Einwaage 6,153 mg; CH_4 (korr.) 0,657 cm^3 (0°, 760 mm); Aktive H-atome 2,9
 „ 14,230 „ ; „ 1,650 cm^3 (0°, 760 mm); „ H-atome 3,1

b) Perhydro-violaxanthin:

Einwaage 8,265 mg; CH_4 (korr.) 0,978 cm^3 (0°, 760 mm); Aktive H-atome 3,2
 Eine weitere Bestimmung „ „ 3,1

¹⁾ Helv. **14**, 625 (1931).

²⁾ A. **487**, 197 (1931).

³⁾ B. **64**, 326 (1931).

Abbau des Violaxanthins mit Kaliumpermanganat.

Wir lösten 0,5 g Violaxanthin in Benzol und schüttelten diese Lösung mit einer solchen von 5 g Permanganat und 4 g Soda in 100 cm³ Wasser während 48 Stunden. Nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure wurden der ausgeschiedene Braunstein und unverbrauchtes Permanganat durch Zugabe der eben notwendigen Menge Perhydrol reduziert, wobei es sich empfiehlt, die Flüssigkeit durch Eiskühlung kalt zu halten. Hierauf dampfte man sie im Vakuum zur Syrupkonsistenz ein und zog wiederholt mit viel Äther aus. Den Ätherextrakt konzentrierten wir auf 100 cm³, entzogen ihm die sauren Anteile durch wiederholtes Ausschütteln mit Natriumbicarbonatlösung, säuerten letztere an und ätherten jetzt erneut aus.

Dieser letztere Ätherauszug hinterliess nach dem Verdunsten einen öligen Rückstand, der mit 6 cm³ Benzol aufgeköcht wurde. Die grösste Menge löste sich hierbei, ein kleiner, dickflüssiger Rest blieb ungelöst. Man goss den klaren, heissen Benzolextrakt von dem Ungelösten ab und impfte denselben nach dem Erkalten mit as.-Dimethyl-bernsteinsäurekrystallen. Innerhalb weniger Stunden trat reichliche Krystallisation ein. Das Produkt wurde abgenutscht und nochmals in gleicher Weise aus Benzol umkrystallisiert. Es schmolz nach dem Trocknen bei 137° (wie as.-Dimethyl-bernsteinsäure); zur weiteren Charakterisierung verwandelten wir es in bekannter Weise in die Anilidsäure, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den charakteristischen Schmelzpunkt 190—191° aufwies.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Frédéric Reverdin

1849—1931.

(22. VIII. 31.)

La chimie suisse a perdu, en février dernier, un de ses vétérans et un de ses représentants les plus autorisés et les plus estimés. Sa vie avait été longue et utile; travailleur infatigable, il n'avait pas cessé, pendant plus d'un demi-siècle, de contribuer par ses travaux et ses publications au progrès de la science; esprit large et bienveillant, il était toujours prêt à faire profiter les autres de son expérience et de son érudition; ceux qu'il a introduits, dirigés, encouragés dans leur carrière académique ou industrielle sont légion; tous sont devenus et sont restés ses amis, car il était de ceux que l'on ne peut connaître sans les prendre en affection. De ces amis beaucoup

Abbau des Violaxanthins mit Kaliumpermanganat.

Wir lösten 0,5 g Violaxanthin in Benzol und schüttelten diese Lösung mit einer solchen von 5 g Permanganat und 4 g Soda in 100 cm³ Wasser während 48 Stunden. Nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure wurden der ausgeschiedene Braunstein und unverbrauchtes Permanganat durch Zugabe der eben notwendigen Menge Perhydrol reduziert, wobei es sich empfiehlt, die Flüssigkeit durch Eiskühlung kalt zu halten. Hierauf dampfte man sie im Vakuum zur Syrupkonsistenz ein und zog wiederholt mit viel Äther aus. Den Ätherextrakt konzentrierten wir auf 100 cm³, entzogen ihm die sauren Anteile durch wiederholtes Ausschütteln mit Natriumbicarbonatlösung, säuerten letztere an und ätherten jetzt erneut aus.

Dieser letztere Ätherauszug hinterliess nach dem Verdunsten einen öligen Rückstand, der mit 6 cm³ Benzol aufgeköcht wurde. Die grösste Menge löste sich hierbei, ein kleiner, dickflüssiger Rest blieb ungelöst. Man goss den klaren, heissen Benzolextrakt von dem Ungelösten ab und impfte denselben nach dem Erkalten mit as.-Dimethyl-bernsteinsäurekrystallen. Innerhalb weniger Stunden trat reichliche Krystallisation ein. Das Produkt wurde abgenutscht und nochmals in gleicher Weise aus Benzol umkrystallisiert. Es schmolz nach dem Trocknen bei 137° (wie as.-Dimethyl-bernsteinsäure); zur weiteren Charakterisierung verwandelten wir es in bekannter Weise in die Anilidsäure, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den charakteristischen Schmelzpunkt 190—191° aufwies.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Frédéric Reverdin

1849—1931.

(22. VIII. 31.)

La chimie suisse a perdu, en février dernier, un de ses vétérans et un de ses représentants les plus autorisés et les plus estimés. Sa vie avait été longue et utile; travailleur infatigable, il n'avait pas cessé, pendant plus d'un demi-siècle, de contribuer par ses travaux et ses publications au progrès de la science; esprit large et bienveillant, il était toujours prêt à faire profiter les autres de son expérience et de son érudition; ceux qu'il a introduits, dirigés, encouragés dans leur carrière académique ou industrielle sont légion; tous sont devenus et sont restés ses amis, car il était de ceux que l'on ne peut connaître sans les prendre en affection. De ces amis beaucoup

l'ont précédé dans la tombe, les autres déploreront longtemps d'être privés désormais de ses conseils et garderont à sa mémoire un souvenir ému et reconnaissant.

Né le 17 juillet 1849, Frédéric Reverdin appartenait à une famille originaire de Coignet en Dauphiné, mais fixée à Genève depuis 1719, famille peu nombreuse, il est vrai, mais dont tous les membres se sont successivement distingués, voire illustrés, dans des professions libérales, telles que celles de médecin, de chirurgien, d'architecte et d'ingénieur. L'esprit scientifique, uni à des goûts artistiques et à une grande dextérité manuelle, semble avoir été l'apanage constant de cette belle famille. Frédéric en a hérité, comme ses frères, cousins, fils et neveux, et l'on en retrouve aisément la trace dans toute son œuvre. Si, seul de son entourage, il choisit la chimie comme objet de son activité, c'est que, après ses premières études au Collège et à l'Académie de Genève, il y fut poussé par l'exemple de beaucoup de ses contemporains. C'était en effet l'époque où la chimie organique prenait un essor aussi prodigieux que soudain; les matières colorantes artificielles venaient d'être découvertes; laboratoires et usines se créaient de toutes parts pour les étudier et les fabriquer; partout de nombreux jeunes gens s'apprétaient à suivre le mouvement; à Genève comme ailleurs on vit se produire un exode de futurs chimistes qui se dirigeaient sur l'Allemagne, sur Zurich, Lyon ou Paris, pleins d'enthousiasme pour le nouveau champ d'action qui s'ouvrait devant eux.

Frédéric Reverdin fut parmi ces ouvriers de la première heure. Il entra, en 1869, au Polytechnicum de Zurich. Il y travailla sous la direction de *Emil Kopp* et de *Victor Meyer*. Il s'y lia intimement avec l'un de ses camarades, *Emilio Noelting*, qui devait rester son fidèle collaborateur pendant de longues années.

Ses études techniques terminées, Reverdin fut engagé, en juin 1872, comme chimiste de recherches, à la fabrique de matières colorantes que *Prosper Monnet* venait de fonder à La Plaine (canton de Genève). Cette maison était alors fort modeste, mais elle avait eu la bonne fortune de trouver pour la diriger un homme qui savait s'entourer de collaborateurs de valeur. Reverdin y rencontra *Ch. de la Harpe*, puis bientôt *Noelting* vint l'y rejoindre. L'activité que ces trois amis déployèrent avec tout l'entrain de la jeunesse fut très vite fructueuse. Elle ne se borna cependant point au travail de l'usine, il s'y joignit bientôt la publication de plusieurs ouvrages, ainsi que divers travaux de documentation et d'information. Il sera rendu compte plus loin des uns et des autres.

Puis la proximité de Genève permettait aux trois jeunes gens de s'y rendre fréquemment pour visiter leurs familles et les nombreux collègues qu'ils y possédaient et parmi lesquels il convient de citer *Emile Ador* et *Albert Rilliet*. Ce fut avec ces deux der-

niers que, profitant d'une de leurs réunions, ils fondèrent la Société de chimie de Genève, qui dès lors rassembla chaque mois tous ceux qui, dans la ville ou dans ses environs, s'intéressaient à cette branche de la science.

Reverdin resta 14 ans à La Plaine; il la quitta à la fin de 1886. Trois événements motivèrent son départ:

Ce fut d'abord son mariage; il venait d'épouser Mlle *Amélie Mussard*, fille de M. *Henri Mussard*, maire de la commune des Eaux-Vives, et sœur de M. *Jules Mussard*, qui fut pendant bien des années Conseiller d'Etat du canton de Genève.

Ce furent ensuite la nomination de *Noelting* à la direction de l'Ecole de chimie de Mulhouse et la transformation de la maison *P. Monnet et C^{ie}* en *Société Gillard, Monnet et C^{ie}*, en attendant qu'elle devînt, en 1895, la *Société chimique des Usines du Rhône*.

Reverdin eut ainsi trois bonnes raisons pour reprendre sa liberté et pour rentrer dans un milieu plus confortable et plus familial que ne l'était le petit hameau des bords du Rhône. Il revint donc à Genève, mais il n'interrompit point pour cela ses travaux si heureusement commencés. Leur poursuite fut rendue possible par l'hospitalité que lui donna *Emile Ador* dans le laboratoire qu'il venait d'installer à la rue du Stand et où *Albert Rilliet* travaillait avec lui. Pendant plusieurs années ce fut de ce modeste local que le distingué trio genevois fournit son concours à l'industrie chimique. Reverdin travaillait pour les *Farbwerke Meister, Lucius und Brünig* à Höchst.

Mais un nouveau déplacement s'imposa bientôt. *Ador* se résolut, en 1906, à fermer son laboratoire. Cela ne fut point pour arrêter Reverdin, car entre temps l'Ecole de chimie de Genève s'était créée et développée, et il était tout indiqué qu'il s'y réfugiât. Une chambre fut mise à sa disposition au laboratoire de chimie organique; il l'occupa sans interruption de 1907 à 1930.

Si ce nouvel arrangement lui donna satisfaction, il fut plus avantageux encore pour l'Ecole de chimie et l'Université de Genève. En effet, se trouvant ainsi en contact avec les étudiants, M. Reverdin fut à même de leur être utile par ses conseils et son expérience. Il devint ainsi un aide précieux aux professeurs et à leurs assistants. Il dirigea les travaux de thèse de plusieurs aspirants au doctorat; il fonctionna comme juré aux examens; en même temps il continuait paisiblement ses travaux, soit seul, soit avec quelques assistants bien choisis, parmi lesquels nous mentionnerons en première ligne MM. *F. Düring*, *P. Crépieux*, *E. Delétra*, *A. Dresel* et *A. de Luc*.

En revanche, il ne consentit jamais à donner un cours, et ce fut regrettable, car son enseignement eût réuni un grand nombre d'auditeurs, surtout s'il eût porté sur le domaine des matières colo-

rantes où il s'était spécialisé. Il eut au contraire la coquetterie de vouloir toujours être considéré comme un simple étudiant, et il tenait à en prendre régulièrement les inscriptions.

Il va de soi que l'on n'attendit pas la fin de ces études qui n'en devaient point avoir, pour lui conférer le grade de docteur qui d'habitude les couronne. Il le reçut même, *honoris causa*, deux fois, de l'Université de Genève et de l'Ecole polytechnique fédérale.

Reverdin était devenu, cela va sans dire, membre de toutes les principales sociétés scientifiques de la Suisse et de l'étranger. Il en fréquentait volontiers les séances, et tout spécialement les réunions annuelles de la Société helvétique des sciences naturelles, de la Société suisse de chimie et de celles des Industries chimiques. Il y était toujours bienvenu et fêté, non seulement comme l'un des doyens d'âge, mais comme un collègue universellement aimé et respecté. C'était une joie pour tous d'y apercevoir sa haute stature et son sourire parfois un peu malicieux, mais toujours bienveillant.

Il présida à diverses reprises quelques-unes de ces associations, en particulier la Société de physique et d'histoire naturelle et la Société de chimie de Genève. Il reçut des distinctions de plusieurs d'entre elles; il fut nommé membre d'honneur de la Société suisse des Industries chimiques, membre d'honneur de l'Association des chimistes de l'industrie textile de Paris, associé correspondant de la Sociedad Quimica Argentina.

Ajoutons qu'il fit partie pendant bien des années des comités des Archives des Sciences physiques et naturelles, de la Société auxiliaire des sciences et des arts, de l'Association des élèves et anciens élèves de l'Ecole de chimie de Genève, etc.

Enfin le Conseil fédéral montra la confiance qu'il avait en lui en le chargeant de diverses missions. Il fut délégué de la Suisse au 7^e Congrès de chimie appliquée de Londres en 1909 et du 8^e Congrès de New York en 1912. Il fit partie du jury pour le groupe de la chimie aux Expositions nationales de Genève en 1896 et de Berne en 1914.

Ce zèle que Reverdin déploya pendant plus de cinquante ans au service de la science et de l'industrie ne suffisait toutefois point à sa prodigieuse activité. Chef d'une belle famille, entouré de l'affection de la plus excellente des épouses et de celle de trois filles et de deux fils, il leur consacrait ses meilleurs instants. Puis il s'intéressait à diverses œuvres de bienfaisance; il fut le fondateur et resta le président de la Crèche des Eaux-Vives; il présida aussi pendant bien des années le Bureau de bienfaisance de la même paroisse. Enfin pendant la guerre il s'occupa activement de l'Agence des prisonniers qui fonctionnait à Genève.

C'est ainsi que, dans la plénitude de sa belle santé physique et intellectuelle, Frédéric Reverdin atteignit, en 1924, sa 75^e année. Cet anniversaire fut chaleureusement fêté par tous ses collègues et ses amis. Dans un souper qui les réunit, des députations de toutes les sociétés dont il faisait partie vinrent lui exprimer leurs félicitations et leur vœux. M. *Béhal*, de l'Institut de France, lui apporta la croix de chevalier de la Légion d'honneur; M. le prof. *Bosshard*, de Zurich, lui remit le diplôme de docteur honoris causa de l'Ecole polytechnique fédérale. Il reçut de la Société suisse de chimie la médaille *Werner* et de ses collègues de Genève une médaille à l'effigie de *Wurtz*. Ce fut une belle et émouvante soirée.

Mais un grand chagrin l'attendait. Il eut, peu de temps après, la douleur de perdre celle qui avait été, pendant près d'un demi-siècle, sa compagne admirable et qui l'avait soutenu de ses soins et de sa tendresse. Ce départ lui porta un coup qu'il ne supporta qu'avec peine. La forte dépression qu'il en ressentit ne fut peut-être pas sans hâter les progrès de la maladie à laquelle il devait succomber à son tour, le 26 février 1931.

Beaucoup de journaux de la Suisse et de l'étranger se sont faits les interprètes des regrets unanimes qu'a soulevés la mort de Frédéric Reverdin. Le „Journal de Genève“ a le premier fait paraître une brève notice nécrologique qui, par les soins de M. le prof. *Ullmann*, a été reproduite dans les *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*. Le Bulletin de la Société chimique de France, la *Chemiker-Zeitung* ont consacré à sa mémoire des lignes émues. D'autres articles paraîtront sans doute encore.

Ces manifestations sont bien faites pour montrer la grande estime que s'était acquise le défunt et combien ce savant modeste et désintéressé, qui n'avait que des amis et des admirateurs, avait contribué à assurer la réputation scientifique de notre pays. Aussi cette brève esquisse ne saurait-elle se terminer autrement que par les termes mêmes de son début, c'est-à-dire en affirmant que la chimie suisse, en perdant Reverdin, a perdu un de ses représentants les meilleurs et les plus distingués.

L'ŒUVRE SCIENTIFIQUE DE FRÉDÉRIC REVERDIN.

Il y a bien des manières de servir la science; son intérêt même l'exige, car elle a besoin, pour se développer, de serviteurs doués d'aptitudes, de méthodes de travail, de mentalités très diverses. L'image qui assimile chaque branche de la science à un édifice peut, une fois de plus, être évoquée ici et se trouve propre à faire ressortir de nouvelles analogies:

Pour construire une maison, il faut tout d'abord s'adresser à un architecte qui en établisse les plans; puis arrive une armée d'ouvriers, appartenant à tous les corps de métiers, qui en creusent les

portants d'entre eux et à n'en donner qu'un rapide aperçu. Le lecteur y pourra suppléer, s'il le désire, à l'aide de la liste complète des publications de Reverdin, qui suivra.

I. Les matières colorantes.

Lorsque Reverdin entra à l'usine de La Plaine, on n'y fabriquait guère que quelques colorants du groupe du triphénylméthane, fuchsine, violets et verts de méthyle. *Monnet* attachait avec raison une importance capitale à la pureté des matières premières. Or, on n'avait, à cette époque, que des notions rudimentaires sur la manière d'apprécier cette pureté. Reverdin fut chargé d'étudier et d'approfondir ce sujet spécial. Il s'occupa d'abord de l'aniline employée pour l'obtention de la fuchsine. Comme on avait remarqué que la présence de la m-toluidine dans le produit commercial était fâcheuse, il mit au point un procédé pour l'y déceler et l'en éloigner.

En ce qui concerne le violet, la question se posait de savoir si la pureté parfaite de la diméthylaniline utilisée était une condition essentielle de la beauté du colorant. Pour répondre à cette question, Reverdin s'astreignit à rechercher quel effet chacune des impuretés éventuelles pouvait avoir sur la nuance du produit. Ces impuretés pouvaient être la monométhylaniline ainsi que tous les dérivés mono- et diméthylés des trois toluidines. La plupart de ces corps étaient connus, mais quelques-uns, tels que la monométhyl-o-toluidine, la monométhyl-m-toluidine et la diméthyl-m-toluidine, ne l'étaient pas. Reverdin dut donc s'appliquer à les préparer; puis il soumit chacune de ces nombreuses bases à l'oxydation. Le résultat de cette longue recherche fut que tous les dérivés méthylés des toluidines méta et para donnent des colorants bruns sans valeur; ils doivent donc être éloignés de la matière première. Pour cela Reverdin trouva un procédé rapide qui donna toute satisfaction.

Il s'occupa ensuite des violets et des verts que l'on obtenait par l'action de l'iodure de méthyle sur la rosaniline et sur le violet de méthyle. Ce procédé était rendu fort coûteux par le prix élevé de l'iode. Il chercha à remplacer l'iodure par le nitrate, mais celui-ci se révéla trop explosif pour être sans danger employé en grand. Il essaya alors le sulfate de méthyle, mais les rendements paraissant insuffisants il l'abandonna à son tour, et ce fut regrettable, étant donné l'emploi étendu que ce corps devait trouver plus tard pour les méthylations.

Il ne restait dès lors plus guère à envisager que le chlorure de méthyle. Reverdin fut chargé d'étudier le procédé de sa préparation par l'action de l'acide chlorhydrique sur le méthanol sous pression, et de monter si possible sa fabrication. Celle-ci exigeait un outillage spécial; Reverdin réussit à l'installer, et il servit dès lors à fabriquer non seulement le chlorure de méthyle, mais aussi celui d'éthyle

qui devait trouver bientôt un débouché important comme anesthésique local et comme lance-parfums. Pendant longtemps l'usine de La Plaine fut le principal producteur de ces deux chlorures alcooliques.

Ce fut alors, en 1877, que les affaires de la maison prenant plus d'extension et l'augmentation du personnel s'imposant, *Monnet* fit appel à *Emilio Noelting*. Celui-ci, après ses études à Zurich, était entré comme chimiste dans la maison *Renard, Villet et Burnand* à Lyon. Il y avait découvert des colorants nouveaux, dérivant de la résorcine (erythrosine, rose bengale, phloxine, cyanosine, etc.). Arrivant à La Plaine il y introduisit tout naturellement leur fabrication. Il fallait pour cela installer celle de la résorcine. Reverdin fut de nouveau chargé de contrôler la pureté de ce produit. Il obtint facilement une résorcine absolument pure, qu'il appela résorcine médicinale en la préconisant comme pouvant avantageusement remplacer le phénol comme antiseptique. En même temps, en chauffant la résorcine avec l'anhydride phtalique et le chlorure de benzyle, il découvrit un colorant nouveau, la chrysoline, qui, sauf erreur, est encore employé aujourd'hui pour l'impression et la teinture des cuirs.

Ce n'est qu'incidemment et après son départ de La Plaine que Reverdin s'intéressa aux colorants azoïques. On doit cependant noter deux séries d'expériences qu'il fit à Genève à leur sujet.

Dans la première il s'était proposé de rechercher quelle est l'influence que l'introduction de substituants dans la molécule d'une amine primaire peut exercer sur la nuance des colorants qui en dériveront par diazotation et copulation. Il choisit d'abord, pour cette étude, les dérivés nitrés et chlorés des trois toluidines, ce qui lui donna lieu de compléter la série de ces composés, qui n'étaient pas tous connus. Puis il répéta ses expériences avec les nombreux dérivés nitrés, chlorés et bromés des trois phénétidines. Tous ces corps, diazotés et copulés avec l'acide naphtholsulfonique 1,4, fournirent des colorants nouveaux qui furent examinés du point de vue tinctorial par la fabrique de Höchst. Le résultat de cette enquête fut que les dérivés des toluidines d'une part, et ceux des phénétidines d'autre part, ne présentent pas de différences très accentuées dans leurs nuances, leur résistance au lavage, au savonnage et au foulon, de sorte qu'aucune règle ne put être établie qui mît en évidence le rôle de la position des substituants dans les propriétés du colorant. Ce fut sans doute ce résultat négatif qui engagea Reverdin à ne pas pousser plus loin ses investigations dans cette direction.

Mais cette première série d'expériences l'amena à en entreprendre une seconde au sujet de l'acide naphtholsulfonique 1,4 qui avait servi aux copulations. Cet acide était assez difficile à préparer; on n'avait en particulier pas réussi à l'obtenir par sulfonation

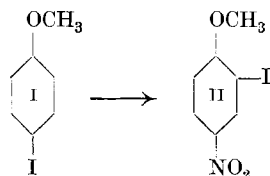
directe de l' α -naphtol, ce qui eût évidemment été le procédé le plus avantageux. Reverdin et *Kaufmann* tournèrent cette difficulté; ils trouvèrent que si l'on prend comme point de départ, non plus l' α -naphtol lui-même, mais son carbonate ou son phosphate, et qu'on le sulfone, l'entrée du groupe SO_2H a lieu exclusivement dans la position 4. Il en est de même lorsque l'on traite ces deux éthers par le chlore, le brome ou l'acide nitrique, ce qui permet aux deux expérimentateurs de préparer plusieurs dérivés 1,4 du naphtalène, qui étaient encore inconnus.

Enfin l'étude de l'acide aminonaphtol-sulfonique correspondant à l'acide nitré 1,4 conduisit Reverdin à la découverte de nouveaux colorants. Il trouva que lorsqu'on chauffe au bain-marie, en présence de l'air, une solution de cet acide dans le carbonate de sodium, il se forme une matière colorante qui se fixe sur la laine en donnant un noir doué d'une très grande résistance à l'action du savonnage et de la lumière.

II. Un cas intéressant de migration atomique.

Supposant que les dérivés iodés de l'anisol pourraient présenter une certaine valeur pharmacologique comme transporteurs d'iode, Reverdin en prépara quelques-uns qui étaient encore inconnus, tels que l'ortho- et le para-iodanisol et le di-iodanisol 1,2,4. L'examen physiologique de ces corps montra qu'ils ne possèdent que de très faibles propriétés antiseptiques. Ils ne sont pas capables, comme le sont l'iodoforme et l'iodol, de dégager de l'iode lorsqu'on les met en contact avec des plaies infectées, et ils n'empêchent aucunement la suppuration.

Le but que s'était proposé Reverdin n'avait donc pas été atteint, mais le travail auquel il s'était livré le conduisit à une observation inattendue. Ayant soumis le p-iodanisol à la nitration, probablement dans l'intention de réduire ensuite le produit et d'en faire un dérivé acétylé qui se prêtât mieux à une utilisation thérapeutique, il trouva qu'au lieu d'un dérivé du p-iodanisol nitré en 2 ou en 3, il se formait un composé dont la constitution répondait à la formule II:



L'action de l'acide nitrique avait donc provoqué une migration de l'atome d'iode de la position 4 à la position 2.

Comme de juste, Reverdin soumit aussitôt d'autres dérivés iodés à la même opération. Il constata que le p-iodophénétol subit

à la nitration la même transformation, mais que ni le p-iodotoluène ni le p-iodobenzoate de méthyle ne le font. Il n'y a pas davantage migration de l'halogène dans la nitration du p-chloranisole ou du p-bromanisole. Le phénomène paraît donc être tout à fait exceptionnel et limité aux seuls dérivés iodés de l'anisole ou du phénol.

III. Les nitrations.

Ce furent sans doute les essais effectués sur les dérivés iodés dont il vient d'être question qui aiguillèrent Reverdin sur la voie des nitrations en général, voie qu'il ne devait plus quitter.

Ici encore un but théorique s'était présenté à lui. Il s'était donné pour objectif d'établir les règles qui devaient déterminer le nombre et les positions des groupes NO_2 que l'on introduirait dans des composés aromatiques de constitution déterminée, et de fixer ainsi l'influence exercée sur le phénomène par la nature et la position des chaînes latérales. C'était là un vaste et beau champ d'étude, bien digne de tenter son esprit exact et méthodique.

Il commença par faire réagir, dans les conditions expérimentales les plus variées, l'acide nitrique sur les dérivés les plus simples du toluène (toluidines, crésols, composés chlorés), puis une observation de *Hübner*, *Morse* et *Grüssfeldt*¹⁾, qui lui tomba sous les yeux, le fixa sur un autre groupe de composés. Ces auteurs prétendaient avoir obtenu un dérivé mononitré en faisant agir à 80° l'acide nitrique de densité 1,5 sur le benzoyl-p-aminophénol. Ayant répété cette expérience, Reverdin ne put en confirmer le résultat. Cela lui donna l'occasion de remarquer combien le p-aminophénol se prêterait facilement à l'étude qu'il avait entreprise. Ce corps ne pouvait, en effet, donner lieu qu'à deux isomères mononitrés, dont il devait être facile de fixer la constitution; en remplaçant l'hydrogène de son hydroxyle par divers alcoyles, ou ceux de son groupe NH_2 par une série de radicaux d'acides, ou en opérant les deux substitutions à la fois, on donnait naissance à une multitude de dérivés de structure toujours très simple, mais infiniment variée; par leur nitration on était à même d'observer le mieux du monde, sur une série extrêmement longue de corps, l'influence exercée par les substituants sur le nombre et les positions des radicaux NO_2 qui seraient introduits.

Cette idée promettait d'être féconde et c'est à sa poursuite que notre ami se consacra de 1907 à 1930, c'est-à-dire pendant tout le temps qu'il passa à l'Ecole de chimie de Genève. Il soumit à la nitration plus de 40 dérivés différents du p-aminophénol, dont la plupart furent préparés dans ce but pour la première fois. Il traita tous ces corps par l'acide nitrique, et cela dans toutes les

¹⁾ A. 210, 378 (1881).



conditions possibles de concentration, de température, de milieu (solutions dans l'acide sulfurique, dans l'anhydride acétique, voire dans l'alcool). Il remplaça aussi parfois l'acide nitrique par le nitrate d'acétyle.

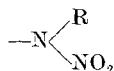
Il serait fastidieux de donner ici le détail de ces expériences, ou même la liste des innombrables composés qui furent ainsi obtenus et étudiés. Quant aux résultats théoriques de cette longue et patiente étude, ils ne furent malheureusement pas aussi décisifs qu'on aurait pu l'espérer. Laissons leur auteur les exposer lui-même :

« Si nous envisageons l'ensemble des résultats obtenus dans nos recherches, écrit-il dans un de ses articles¹⁾, nous devons reconnaître à regret qu'il est très difficile d'en tirer des conclusions utiles et susceptibles de généralisation. Chaque dérivé paraît se comporter à la nitration d'une manière qui lui est propre, sans qu'on puisse établir une relation quelque peu générale entre le procédé de nitration employé et la nature des substituants fixés à l'hydroxyle ou au groupe NH_2 . Mais nous avons tout au moins réuni un certain nombre d'observations qui pourront avoir leur intérêt dans l'étude de la nitration, et nous avons pu préparer un grand nombre de composés nouveaux qui complètent certaines séries de dérivés utilisables dans les déterminations de constitutions. Parmi ces composés nouveaux signalons un dinitro-aminophénol et une trinitro-anisidine. Nous avons complété la série des dérivés mono- et dinitrés de la p-anisidine et de l'acide p-aminophénoxyacétique. Nous avons cependant pu constater que la nature des substituants paraît avoir une influence sur le nombre, sinon sur la position, des groupes NO_2 qui entrent dans le noyau. Nous espérons que nos observations, malgré le peu d'importance qu'elles semblent présenter lorsqu'on les envisage isolément, trouveront cependant quelque utilisation dans l'étude si complexe de la nitration des composés aromatiques. »

Il nous a paru bon de citer textuellement ces lignes afin de faire toucher du doigt l'extrême modestie du savant qui les a écrites. Elles ne pourront certes qu'augmenter l'admiration que suscite l'ensemble de son œuvre poursuivie pendant plus d'un demi-siècle avec une patience, une persévérance et une conscience qui resteront en exemple à tous les chercheurs.

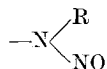
IV. Les nitramines.

Au cours de ses expériences de nitration Reverdin eut à diverses reprises l'occasion de voir se former des *nitramines*, corps caractérisés par le groupe



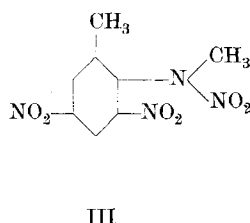
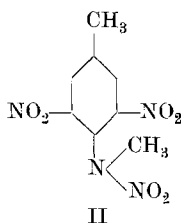
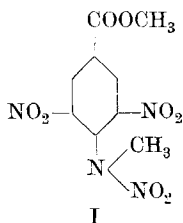
¹⁾ Arch. gen. [4] 28, 456 (1909).

Plusieurs composés de cette espèce étaient déjà connus et l'on savait que sous l'influence des alcalis le groupe en question était facilement remplacé par un hydroxyle. Reverdin observa que l'acide sulfurique concentré agit sur les nitramines d'une manière différente et tout à fait inattendue; il les convertit en *nitrosamines*, caractérisées par le groupement

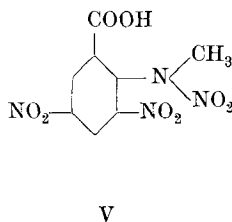
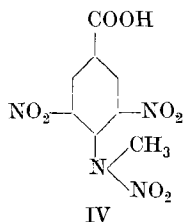


et donnant la réaction de *Liebermann*. Il semblait donc y avoir réduction du groupe NO_2 attaché à l'azote.

La première substance chez laquelle Reverdin constata cette curieuse transformation fut la nitramine du dinitro-méthylaminobenzoate de méthyle (formule I); il l'observa ensuite chez un grand nombre d'autres nitramines, en particulier chez celles des deux dinitro-méthyltoluidines (formules II et III).



Cherchant l'explication du phénomène, Reverdin estima immédiatement qu'à la réduction du groupe NO_2 devait correspondre l'oxydation du reste de la molécule, ou de molécules voisines. Il chercha donc à isoler le produit de cette oxydation et il y réussit dans les cas des deux nitramines II et III. Il put en effet retirer du produit brut des opérations les nitramines des deux acides dinitro-méthylaminobenzoïques correspondants (formules IV et V).



Il supposa donc, et avec toute raison semble-t-il, que, en présence de l'acide sulfurique concentré, la nitramine agit comme oxydant sur les molécules voisines, en se réduisant elle-même en nitrosamine. Il insiste surtout sur le fait que cette réaction est de nature à troubler l'interprétation que l'on donne à la réaction de *Liebermann*, qui est généralement utilisée pour caractériser les nitrosamines.

La facilité avec laquelle le groupe NO_2 fixé à l'azote d'une nitramine peut en être détaché se trouve illustrée par l'observation, due aussi à Reverdin, que la lumière solaire suffit à la provoquer lorsqu'on la fait agir sur une solution alcoolique de la 3,4-dinitro-p-toluidine.

Ce fut là l'un des derniers travaux de Reverdin dans le domaine des composés nitrés.

V. Livres, revues et écrits divers.

Les travaux de laboratoire, dont on a essayé, dans les pages qui précèdent, de donner une vue d'ensemble, sont bien loin de constituer la totalité de l'œuvre de Frédéric Reverdin. On doit y joindre la publication de plusieurs ouvrages et la part considérable qu'il prit aux services d'information et de documentation qui sont si nécessaires au développement de chaque science et de la chimie peut-être plus encore que de toute autre.

Il y débuta dès son entrée dans la carrière, soit pendant ses années d'étude au Polytechnicum de Zurich. L'enthousiasme pour la chimie organique régnait en maître parmi les élèves de *Victor Meyer*. Placés comme ils l'étaient aux premières loges pour jouir du spectacle des brillantes découvertes qui se succédaient alors en Allemagne, ils eurent l'idée de contribuer à en répandre la connaissance dans les autres pays en envoyant à leurs journaux des extraits des publications qui leur paraissaient intéressantes. Ce fut tout d'abord au *Moniteur* du D^r *Quesneville* qu'ils adressèrent des envois réguliers.

Ce service continua lorsque Reverdin retrouva à La Plaine ses amis de la *Harpe* et *Noelting*. Le travail de l'usine remplissait leurs journées, mais les soirées leur paraissaient longues. Pour les occuper ils eurent de nouveau recours à leur plume. Non seulement ils reprirent avec un nouveau zèle l'élaboration de leurs extraits, mais ils s'attaquèrent aussi à des ouvrages de plus grande envergure. Reverdin entreprit avec *Ch. de la Harpe* la traduction du *Traité de chimie organique* de *R. Fittig*, le meilleur qui existât alors en Allemagne. Puis ce fut, avec *Noelting*, la rédaction d'un livre sur la constitution du naphthalène, accompagné de tables résumant tout ce que l'on savait alors de cet hydrocarbure et de ses dérivés, livre qui devint classique et qui se montra si utile pour la pratique des recherches, que l'on éprouva à deux reprises le besoin de le compléter et d'en faire paraître de nouvelles éditions.

Ce fut à l'occasion de l'établissement de ces tables que Reverdin et *Noelting* firent une observation qui acquit une importance capitale pour la connaissance de la constitution des dérivés du naphthalène.

On savait à cette époque (1879) que les produits de monosubstitution de cet hydrocarbure peuvent exister sous deux formes isomériques, et on avait distingué celles-ci, selon l'usage, par les lettres α et β . La formule qui était déjà généralement adoptée pour le naphthalène rendait fort bien compte de la possibilité de cette isomérisie, en montrant l'identité de position de 4 des atomes d'hydrogène et la diversité des 4 autres. Une monosubstitution devait donc nécessairement donner naissance à deux séries de produits, mais on ignorait à laquelle devaient appartenir les dérivés α et les dérivés β .

Reverdin et *Noelting* résolurent cette question de la manière la plus simple. Après avoir rappelé que l'oxydation de l' α -nitronaphtalène, qui venait d'être effectuée par *Beilstein* et *Kurbatow*, avait donné exclusivement naissance à un acide nitrophthalique, ils montrèrent que celui-ci ne pouvait être que l'acide 1,2,3. La position du groupe NO_2 dans l' α -nitronaphtalène, et par conséquent celle du substituant dans les dérivés α en général, se trouvait établie par cette seule constatation.

De retour à Genève, Reverdin continua seul le service d'information commencé à Zurich et à La Plaine avec ses collègues. Après le *Moniteur scientifique* ce fut le *Bulletin de la Société chimique de France* qui bénéficia de ses envois. Il resta jusqu'à sa mort le collaborateur fidèle de cet important périodique. Ses résumés se firent toujours apprécier, non seulement par leur irréprochable exactitude, mais aussi par leur claire exposition et leur élégante concision.

À côté de ces extraits, relatifs à la chimie pure, Reverdin publia un nombre plus grand encore de revues sur les progrès de l'industrie en général et de celle de la Suisse en particulier. Il les adressait régulièrement à divers journaux spéciaux, qui furent

- de 1893 à 1914 le *Moniteur scientifique* (Paris),
- de 1900 à 1913 die *Chemische Industrie* (Berlin),
- de 1909 à 1929 le *Bulletin commercial et industriel suisse* (Genève),
- de 1924 à 1930 *Chimie et Industrie* (Paris).

On voit par ces dates que ce fut jusqu'à son dernier souffle que Frédéric Reverdin resta le travailleur infatigable qu'il avait été dès sa jeunesse, et qu'il ne cessa pas un instant de servir la science, soit par ses recherches personnelles, soit par la diffusion de celles d'autrui. Sa vie studieuse fut longue et paisible; elle s'écoula sans grands événements, mais elle fut utile à la science et à sa patrie. C'est là le témoignage que rendront tous ceux qui l'ont connu, tous les élèves qu'il a formés, tous les amis qu'il s'est faits.

Amé Pictet.

LISTE DES PUBLICATIONS DE F. REVERDIN.

Abbreviations:

Archives des Sciences physiques et naturelles	Arch.
Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft	B.
Bulletin de la Société chimique de France	Bl.
Chemiker-Zeitung	Ch. Z.
Comptes rendus de l'Académie des Sciences de Paris	C. r.
Helvetica chimica Acta	Helv.
Journal für praktische Chemie	J. pr.
Journal of the chemical Society of London	Soc.
Moniteur scientifique	MS.

I. Travaux originaux.

1877. 1. Sur la chrysoline, nouvelle matière colorante jaune dérivée de la résorcine. — MS. [3] 7, 860.
1878. 2. (avec *Prosper Monnet*). Préparation des chlorures alcooliques et leur application à la production des matières colorantes. — C. r. **85**, 1181; Bl. [2] **29**, 106.
 3. (avec *P. Monnet* et *E. Noetting*). Sur l'aniline et les toluidines méthylées ainsi que sur les colorants qui en dérivent. — Arch. [3] **1**, 256; Bl. [2] **31**, 116; MS. [3] **9**, 209.
 Ueber die methylirten Aniline und Toluidine und die Farbstoffabkömmlinge derselben. — B. **11**, 2278.
4. (avec *E. Noetting*). Recherches sur les amines aromatiques (monométhyl-o-toluidine). — MS. [3] **8**, 712.
1879. 5. (avec *P. Monnet* et *E. Noetting*). Sur la présence du m-nitrotoluène dans le nitrotoluène commercial. — Bl. [2] **32**, 16; MS. [3] **9**, 439.
 Ueber die Gegenwart des Metanitrotoluols im technischen Nitrotoluol. — B. **12**, 443.
6. (avec *P. Monnet* et *E. Noetting*). Sur le rôle de la m-toluidine dans la fabrication de la fuchsine. — MS. [3] **9**, 441.
 Ueber die Rolle des Metatoluidins bei der Fuchsinbildung. — B. **12**, 445.
7. (avec *P. Monnet* et *E. Noetting*). Sur la diméthyl-naphtylamine et la naphtoquinone. — Bl. [2] **32**, 552; MS. [3] **10**, 209.
 Ueber Dimethylnaphtylamin und Naphtochinon. — B. **12**, 2305.
1880. 8. (avec *E. Noetting*). Sur les positions α et β dans la naphtaline. — Bl. [2] **33**, 107; MS. [3] **10**, 342.
 Ueber die α - und β -Stellung im Naphtalin. — B. **13**, 36.
1883. 9. Sur la résorcine médicinale et la phénorésorcine. — MS. [3] **13**, 296.
1888. 10. (avec *Ch. de la Harpe*). Procédé de dosage du para-nitrotoluène. — Arch. [3] **20**, 505; Bl. [2] **50**, 44; MS. [4] **2**, 1255.
 Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Paranitrotoluols. — Ch. Z. **12**, 787.
11. (avec *Ch. de la Harpe*). Nachweisung des Kohlenstoffoxyds in der Luft. — Ch. Z. **12**, 1726.
12. (avec *Ch. de la Harpe*). Sur une nitronitrosorésorcine. — Arch. [3] **19**, 437; Bl. [2] **49**, 760.
 Ueber das Nitrosonitrosorörcin. — B. **21**, 1405.
1889. 13. (avec *Ch. de la Harpe*). Procédé de dosage de l'aniline et de la monométhyl-aniline. — Arch. [3] **21**, 418; Bl. [3] **1**, 596.
 Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Anilins und Monomethyl-anilins. — B. **22**, 1004; Ch. Z. **13**, 387, 407.
14. (avec *Ch. de la Harpe*). Petites notices analytiques. — Bl. [3] **1**, 163.
15. (avec *Ch. de la Harpe*). Note sur le dosage de la chaux dans les terres. — Arch. [3] **21**, 515.
 Notiz zur Bestimmung des Kalkes in Erden. — Ch. Z. **13**, 45.
16. (avec *Ch. de la Harpe*). Sur l'analyse des méthylanilines. — Bl. [3] **2**, 482.

1890. 17. (avec *Ch. de la Harpe*). Sur l'analyse des ardoises. — Arch. [3] **23**, 477; MS. [4] **4**, 393.
1891. 18. Sur le renversement de l'image photographique négative. — Revue de photogr. du Dr. Demole, **3**, 93.
1892. 19. (avec *Ch. de la Harpe*). Action de l'anhydride acétique sur la diméthylaniline. — Arch. [3] **27**, 406; Bl. [3] **7**, 211.
20. (avec *Ch. de la Harpe*). Sur la préparation du dinitrophénol 1,2,4 et sur quelques propriétés du diaminophénol correspondant. Arch. [3] **27**, 547. Ueber die Darstellung von Dinitrophenol 1,2,4 und einige Eigenschaften des Diamidophenols. — Ch. Z. **16**, 4.
21. (avec *Ch. de la Harpe*). Ueber die Darstellung des Naphtidins. — Ch. Z. **16**, 87.
1893. 22. (avec *Ch. de la Harpe*). Sur les acides amidonaphtolsulfonés. — Arch. [3] **28**, 49; **30**, 35; Bl. [3] **7**, 291; **9**, 450; MS. [4] **6**, 745. Zur Kenntniss der Amidonaphtolsulfosäuren. — B. **25**, 1400.
1894. 23. Sur un nouveau procédé de fabrication de l'acide α -naphtolsulfonique 1,4. — Arch. [3] **33**, 62; Bl. [3] **13**, 214. Ueber eine neue Darstellungsweise der Naphtolsulfosäure-1,4. — B. **27**, 3458.
1896. 24. (avec *Hugo Kaufmann*). Sur quelques produits de substitution des carbonates et phosphates d' α et de β -naphtyle et sur la préparation du chloronaphtol 1,4 et du bromonaphtol 1,4. — Arch. [4] **1**, 39; Bl. [3] **15**, 229. Ueber einige Substitutionsprodukte der Carbonate und Phosphate von α - und β -Naphtol, sowie Darstellung von Chlornaphtol-1,4 und Bromnaphtol-1,4. — B. **28**, 3049.
25. Sur quelques dérivés iodés de l'anisol et sur un cas de migration de l'atome d'iode. — Arch. [4] **1**, 317; Bl. [3] **15**, 638. Ueber einige Jodderivate des Anisols und über einen Wanderungsfall des Jod-atoms. — B. **29**, 997.
26. Sur la migration de l'atome d'iode dans les dérivés de l'anisol et du phénétol. — Arch. [4] **2**, 557; Bl. [3] **17**, 114. Ueber die Wanderung des Jodatomes in den Anisol- und Phenetol-Derivaten. — B. **29**, 2595.
1897. 27. Sur une matière colorante jaune dérivée de la dinitrofluorescéine. — Arch. [4] **3**, 382; Bl. [3] **17**, 416. Ueber einen gelben Farbstoff, welcher vom Dinitrofluorescein abstammt. — B. **30**, 332.
1898. 28. (avec *K. Kacer*). Sur la migration de l'atome d'iode dans la nitration des dérivés iodés aromatiques. — Arch. [4] **5**, 129; Bl. [3] **19**, 140. Ueber die Wanderung des Jodatomes bei der Nitrirung von aromatischen Jodderivaten. — B. **30**, 2999.
1899. 29. (avec *F. Düring*). Sur les dérivés chlorés, bromés et nitrés des phénétidines, ainsi que sur quelques matières colorantes azoïques qui en dérivent. — Arch. [4] **7**, 201; Bl. [3] **21**, 333. Ueber einige Chlor-, Brom- und Nitro-Phenetidine und einige daraus hergestellte Azofarbstoffe. — B. **32**, 152.
30. (avec *F. Eckhard*). Sur quelques chloranisidines et sur le métachloranisol. — Arch. [4] **8**, 433; Bl. [3] **23**, 15. Ueber einige Chloranisidine und über das Metachloranisol. — B. **32**, 2602.
1900. 31. (avec *Pierre Crépieux*). Note sur la chloronaphtylamine 1,4. — Arch. [4] **9**, 453; Bl. [3] **23**, 339. Ueber das 1,4-Chlornaphtylamin. — B. **33**, 682.
32. (avec *Pierre Crépieux*). Recherches faites dans le but de déterminer l'influence de la position de divers chromogènes dans la molécule sur la nuance

- et les propriétés des matières colorantes. — Arch. [4] **10**, 112; Bl. [3] **23**, 834.
 Untersuchungen über den Einfluss der Stellung verschiedener Chromophore
 im Molekül auf die Nuance und übrigen Eigenschaften der Farbstoffe. —
 B. **33**, 2497.
33. (avec *Pierre Crépieux*). Sur la chloruration de la m-acettoluide. — Arch.
 [4] **10**, 210; Bl. [3] **23**, 836.
 Ueber Chlorirung des m-Acettoluids. — B. **33**, 2503.
34. (avec *Pierre Crépieux*). Nitration du m-chlorotoluène. — Arch. [4] **10**, 364;
 Bl. [3] **23**, 838.
 Ueber Nitrirung des m-Chlortoluols. — B. **33**, 2505.
1901. 35. (avec *Pierre Crépieux*). Action de l'acide nitrique sur la toluène-o-nitro-
 p-sulfamide 1,2,4 et nitration du p-sulfochlorure de toluène. — Arch. [4] **12**,
 237; Bl. [3] **25**, 1040.
 Einwirkung der Salpetersäure auf o-Nitrotoluol-p-sulfamid; Nitrirung von
 p-Toluolsulfochlorid. — B. **34**, 2992.
36. (avec *Pierre Crépieux*). Sur quelques dérivés du p-sulfochlorure de toluène
 et de l'o-nitro-p-sulfochlorure de toluène. — Arch. [4] **12**, 325; **13**, 144; Bl.
 [3] **25**, 1044; **27**, 269.
 Ueber einige Derivate des Toluol-p-sulfochlorids und des o-Nitrotoluol-
 p-sulfochlorids. — B. **34**, 2996; **35**, 314.
1902. 37. (avec *Pierre Crépieux*). Préparation et essais de nitration de quelques dé-
 rivés du p-sulfochlorure de toluène. — Arch. [4] **13**, 549; Bl. [3] **27**, 741.
 Darstellung und Nitrirungsversuche einiger Derivate des Toluol-p-sulfo-
 chlorids. — B. **35**, 1439.
38. (avec *Pierre Crépieux*). Sur l'acétamido-p-benzoyl- β -naphtol et le benzamido-
 p-benzoyl- β -naphtol. — Arch. [4] **14**, 429; Bl. [3] **27**, 1178.
 Ueber die β -Naphtolester der p-Acetamido- und Benzoylamido-Benzoesäure.
 — B. **35**, 3417.
1903. 39. (avec *Pierre Crépieux*). Sur quelques dérivés de la diphenylamine et des
 tolylphénylaminés. — Arch. [4] **15**, 302; Bl. [3] **29**, 235.
 Ueber einige Derivate des Diphenylamins und der Tolylphenylamine. —
 B. **36**, 29.
40. Notiz über p-Chlor-o-nitroanisol. — B. **36**, 1689.
41. (avec *Pierre Crépieux*). Sur la nitration de l'acétylgaïacol. — Arch. [4] **16**,
 105; Bl. [3] **29**, 876.
 Ueber die Nitrirung des Acetylguajacols. — B. **36**, 2257.
42. (avec *Pierre Crépieux*). Chloruration de la p-amido et de la p-oxy-o',p'-
 dinitrodiphenylamine au moyen du chlorate de soude et de l'acide chlor-
 hydrique. — Arch. [4] **16**, 257; Bl. [3] **29**, 1054.
 Chlorirung des p-Amido- und des p-Oxy-o',p'-dinitrodiphenylamins mittels
 Natriumchlorat und Salzsäure. — B. **36**, 3262.
1904. 43. (avec *Auguste Dresel*). Ethers dinitrophényliques du 3-chlor-4-aminophénol
 et du 4-aminophénol. — Arch. [4] **17**, 620; Bl. [3] **31**, 1079.
 Dinitrophenyläther des 3-Chlor-4-amino-phenols und des 4-Aminophenols.
 — B. **37**, 1516.
44. (avec *Ernest Delétra*). Dérivés chloronitrés et nitrés de la 4-oxy-2',4'-
 dinitrodiphenylamine. — Arch. [4] **17**, 423; Bl. [3] **31**, 635.
 Chlor-nitro- und Nitro-Derivate des 4-Oxy-2',4'-dinitro-diphenylamins. —
 B. **37**, 1727.
45. (avec *Auguste Dresel* et *Ernest Delétra*). Sur le chlorodinitrotoluène 1,3,4,6
 et sur un nouveau chlorotrinitrotoluène 1,3,2,4,6. — Arch. [4] **17**, 511;
 Bl. [3] **31**, 631.
 Ueber das Chlor-dinitrotoluol 1,3,4,6 und ein neues Chlor-trinitro-toluol. —
 B. **37**, 2093.

46. (avec *Auguste Dresel*). Sur les dérivés mononitrés du p-aminophénol. — Arch. [4] **18**, 433; Bl. [3] **31**, 1269.
Ueber Mononitroderivate des p-Aminophenols. — B. **37**, 4452.
1905. 47. (avec *Auguste Dresel*). Sur quelques dérivés du p-aminophénol. — Arch. [4] **19**, 353; Bl. [3] **33**, 561.
Ueber einige Dinitroderivate des p-Aminophenols. — B. **38**, 1593.
48. (avec *Karl Philipp*). Sur quelques dérivés nitrohalogénés de l'anisol. — Arch. [4] **20**, 675; Bl. [3] **33**, 1320.
Ueber einige Nitro-halogen-derivate des anisols. — B. **38**, 3774.
1906. 49. (avec *Ernest Delétra*). Sur la nitration des dérivés mono- et dibenzoylés du p-aminophénol. — Arch. [4] **21**, 289; Bl. [3] **35**, 305.
Ueber die Nitrirung des Monobenzoyl- und des Dibenzoyl-p-Aminophenols. — B. **39**, 125.
50. (avec *Ernest Delétra*). Sur l'éther méthylique de l'acide amino-p-diméthylaminobenzoïque. — Arch. [4] **21**, 617; Bl. [3] **35**, 310.
Ueber den Methylester der Amino-p-dimethylamino-benzoesäure. — B. **39**, 971.
51. (avec *Arthur Bucky*). Nitration de l'acide p-acétaminophénoxyacétique, du diacétyl-p-aminophénol et de la p-acétanisidine. — Arch. [4] **22**, 124; Bl. [3] **35**, 1099.
Nitrirung der p-Acetaminophenoxylessigsäure, des Diacetyl-p-aminophenols und des p-Acetanisidins. — B. **39**, 2679, 3784.
52. (avec *L. Cuisinier*). Nitration des dérivés O-acétylés et O-benzoylés des p-benzyl et p-acétyl-p-aminophénols. — Arch. [4] **22**, 449; Bl. [3] **35**, 1256.
Nitrirung des 1-O-Acetyl-4-N-benzoyl-aminophenols und des 1-O-Benzoyl-4-N-acetyl-amino-phenols. — B. **39**, 3793.
53. (avec *Pierre Crépieux*). Notiz über 5-Nitroguajakol. — B. **39**, 4232.
1907. 54. Sur l'acide 3-nitro-4-diméthylamino-1-benzoïque. — Arch. [4] **23**, 458; Bl. [4] **1**, 618.
Ueber die 3-Nitro-4-dimethylamino-1-benzoesäure. — B. **40**, 2442.
55. (avec *E. Dinner*). Nitration de quelques dérivés du p-aminophénol. — Arch. [4] **24**, 77; Bl. [4] **1**, 624.
Nitrierung einiger Derivate des p-Amino-phenols. — B. **40**, 2848.
56. Sur l'éther méthylique de l'acide amino-p-diméthylaminobenzoïque. — Arch. [4] **24**, 248; Bl. [4] **1**, 995.
Ueber den Methylester der m-Amino-p-dimethylaminobenzoësäure. — B. **40**, 3686.
1908. 57. (avec *A. de Luc*). Nitration de l'éther méthylique de l'acide 3-nitro-4-diméthylaminobenzoïque. — Arch. [4] **25**, 133; Bl. [4] **3**, 126.
Nitrierung des Methylesters der 3-Nitro-4-dimethylamino-benzoesäure. — B. **41**, 501.
58. Sur l'acide oxy-4-dinitro-3,5-benzoïque. — Arch. [4] **25**, 474; Bl. [4] **3**, 591.
1909. 59. Nitration de quelques dérivés du p-aminophénol. — Arch. [4] **27**, 383; **28**, 439.
Nitrierung einiger Derivate des p-Aminophenols. — B. **42**, 1523, 4109.
60. (avec *A. de Luc*). Nitration de l'acide p-diéthylaminobenzoïque. — Arch. [4] **28**, 36.
Die Nitrierung der p-Diäthylamino-benzoesäure. — B. **42**, 1725.
1910. 61. Action de l'acide sulfurique sur quelques nitramines aromatiques. — Arch. [4] **29**, 376; C. r. **150**, 399; Bl. [4] **7**, 130.
Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf einige aromatische Nitramine. — J. pr. [2] **81**, 177.
62. Sur une trinitro-p-anisidine. — Arch. [4] **29**, 476; C. r. **150**, 1433.
Ueber ein Trinitro-p-anisidin. — B. **43**, 1849.

63. (avec *Raphael Meldola*). The products of Diazotisation of the Trinitro-p-anisidines. — Soc. **97**, 1204.
1911. 64. (avec *Armand de Luc*). Nitration comparative de quelques amines aromatiques mono- et diacylées. — Arch. [4] **31**, 46; C. r. **151**, 985.
Vergleichende Nitrierung einiger mono- und diacylierter aromatischer Amine. — B. **43**, 3460.
65. Nitration des trois nitrobenzoyl-p-anisidines isomères. — Arch. [4] **32**, 124; C. r. **153**, 278.
Nitrierung der Nitrobenzoylderivate (o, m und p) des p-Anisidins. — B. **44**, 2362.
66. Action de l'acide sulfurique concentré sur quelques nitramines aromatiques. Dérivés de la méthylaniline, de la méthyl-p-anisidine et des méthyltoluidines. — Bl. [4] **9**, 43.
Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf einige aromatische Nitramine. — J. pr. [2] **83**, 163.
67. (avec *Armand de Luc*). Constitution de l'éther monométhylque de la dinitrohydroquinone de Weselski et Benedikt. Préparation de quelques dérivés méthylés des dinitro-p-anisidines. — Arch. [4] **32**, 343; Bl. [4] **9**, 925.
Konstitution des Monomethyläthers des Dinitrohydrochinons von Weselski und Benedikt. Darstellung einiger Methylderivate der Dinitro-p-anisidine. — J. pr. [2] **84**, 554.
1912. 68. (avec *Armand de Luc*). Nitration des dérivés acylés de la p-anisidine. — Arch. [4] **33**, 216.
Nitrierung der Acylderivate des p-Anisidins. — B. **45**, 349.
69. Nitration de l'éther toluène-p-sulfonique de l'o-crésol. — Bl. [4] **11**, 447.
Ueber Nitrierung des Toluol-p-sulfosäure-o-Tolyl-esters. — B. **45**, 1450.
70. (avec *Franz Liebl*). Action de l'acide sulfurique concentré sur quelques nitramines aromatiques. Dérivés des méthyl-o- et p-phénétidines. — Arch. [4] **33**, 332; Bl. [4] **11**, 485.
Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf einige aromatische Nitramine. — J. pr. [2] **86**, 200.
71. Sur les deux trinitro-p-anisidines isomères et sur une trinitro-p-phénétidine. — Arch. [4] **34**, 330.
1913. 72. Petite notice sur une réaction photochimique. — Arch. [4] **36**, 59; Bl. [4] **13**, 485; Anales de la Sociedad quimica Argentina **1**, 169.
Kurze Notiz über eine photochemische Reaktion. — J. pr. [2] **88**, 90.
73. (avec *Ludwig Fürstenberg*). Sur les dérivés nitrés de la p-phénétidine. — Arch. [4] **35**, 594; Bl. [4] **13**, 671.
Nitroderivate des p-Phenetidins. — J. pr. [2] **88**, 318.
74. (avec *Raphael Meldola*). Constitution des trinitro-p-aminophénols et des trinitro-p-anisidines. — Arch. [4] **36**, 443.
Konstitution der Trinitro-p-aminophenole und der Trinitro-p-anisidine. — J. pr. [2] **88**, 785.
The Constitution of the Trinitro-p-aminophenols and Trinitro-p-anisidine. — Soc. **103**, 1484.
1914. 75. (avec *Karl Widmer*). Nitration des dérivés acylés du m-aminophénol et de la m-anisidine. — Arch. [4] **37**, 155.
Nitrierung der Acetylderivate des m-Amino-phenols und des m-Anisidins. — B. **46**, 4066.
76. (avec *Armand de Luc*). Sur la m-anisidine et sur la diméthyl-m-anisidine. — Arch. [4] **37**, 423.
Ueber das m-Anisidin und über das Dimethyl-m-anisidin. — B. **47**, 1537.
77. Nitrierung der Acylderivate des m-Amino-phenols. — B. **47**, 2216.

78. (avec *Armand de Luc*). Action de la potasse sur la nitramine de la dinitro-4,6-monométhyl-3-anisidine. — Arch. [4] **38**, 410.
Einwirkung von Kalilauge auf das Nitramin des Dinitro-4,6-monomethyl-3-anisidins. — B. **48**, 56.
1915. 79. Nitration de la diméthyl-m-phénétidine. — Arch. [4] **40**, 15; Bl. [4] **17**, 190.
80. Nitration de la diéthyl-m-phénétidine. — Arch. [4] **40**, 106; Bl. [4] **17**, 278.
81. (avec *J. Lokietek*). Sur la m-phénétidine et quelques-uns de ses dérivés. — Arch. [4] **41**, 48; **42**, 47; Bl. [4] **17**, 46; **19**, 252.
1918. 82. (avec *Auguste Rilliet* et *Camille Vernet*). Sur quelques matières colorantes azoïques dérivées de la m-phénétidine. — Arch. [4] **46**, 74; Bl. [4] **23**, 38.
83. Sur la benzylation de quelques combinaisons aromatiques hydroxylées ou aminées. — Helv. **1**, 205; **2**, 729.
1920. 84. (avec *André Roethlisberger*). Sur quelques dérivés de la sulfone de l'o-crésol (o-oxytolylsulfone). — Helv. **3**, 486.
1921. 85. Essai de nitration de la méthylène-di-p-phénétidine. — Helv. **4**, 580.
1922. 86. (avec *H. P. André Roethlisberger*). Sur les dérivés nitrés de la p-phénétidine. — Helv. **5**, 300.
1923. 87. Sur la chloracétyl-p-anisidine et ses dérivés nitrés. — Helv. **6**, 87.
1924. 88. Sur l'o-nitrotoluène-p-sulfonyl-p-anisidine et ses produits de nitration. — Helv. **7**, 567.
89. Résumé de recherches sur la nitration des dérivés des p- et m-aminophénols. — Bl. [4] **35**, 1168; *Chemia. Revista del Centro Estudiantes del Doctorado en Quimica*, Buenos Aires, **4**, 57.
1925. 90. Sur l'o-nitro-toluène-p-sulfonyl-p-phénétidine et sur ses produits de nitration. — Helv. **8**, 602.
1926. 91. Sur l'uréthane de la p-anisidine et ses produits de nitration. — Helv. **9**, 793.
1927. 92. Sur la m-nitro-p-phénétidine. — Helv. **10**, 3.
93. Action de la potasse alcoolique sur les chloracétyl-p-anisidine et phénétidine; petite contribution à la connaissance des dérivés de la pipérazine. — Helv. **10**, 386.
1929. 94. Sur la nitration des méthane- et éthane-sulfonyl-p-phénétidines. — Helv. **12**, 113, 786.
95. Sur un soi-disant dérivé mononitré en 2 de l'éthane-sulfonyl-p-phénétidine, fusible à 179°, décrit par Autenrieth et Bernheim. — Helv. **12**, 1051.
1930. 96. Sur quelques dérivés diacylés de la p-anisidine et de la p-phénétidine. — Helv. **13**, 696.

II. Ouvrages et monographies.

97. La résorcine, ses divers modes de préparation et ses propriétés. — MS. [3] **6**, 692 (1876).
98. (avec *Ch. de la Harpe*). Traité de chimie organique. Paris, G. Masson, 1878. Traduction française de R. Fittig, *Grundriss der organischen Chemie*, 1877. Zehnte Auflage.
99. (avec *E. Noelting*). Ueber die Constitution des Naphtalins und seiner Abkömmlinge. Basel, Genf und Lyon, H. Georg, 1880.
100. (avec *E. Noelting*). Sur la constitution de la naphthaline et de ses dérivés. Extrait du Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse **57**, 469 (1887).
101. (avec *H. Fulda*). Tabellarische Uebersicht der Naphtalinderivate. Genf, Georg und Cie, 1894.
102. Préface de l'ouvrage de *H. van der Kam*: Tabellarische Uebersicht der Naphtalinderivate auf Grundlage der Werke von *Reverdin*, *Noelting* und *Fulda*. Haag, Nijhoft, 1927.
103. La constitution chimique des alcaloïdes végétaux, par *Amé Pictet*. Notice bibliographique. — Arch. [4] **3**, 529 (1897).

III. Rapports et revues concernant l'industrie en général.

104. L'industrie des couleurs artificielles. — Bulletin de la Classe d'Industrie de la Société des Arts de Genève, **107**, 117 (1876).
105. (avec *E. Noelling*). Les progrès de l'industrie chimique à l'Exposition universelle de Paris en 1878. Rapport présenté au Conseil d'Etat du Canton de Genève. — Genève, Georg, 1879.
106. Rapport au Conseil Fédéral sur le 7^{me} Congrès de chimie appliquée de Londres 1909.
107. L'industrie des matières colorantes artificielles. — Bibliothèque universelle **53**, 593; **54**, 120 (1909).
108. 8^{me} Congrès de chimie appliquée de New York 1912. Rapport du Président de la Sous-commission XI. L'analyse des matières colorantes organiques. — Arch. [4] **34**, 339, 426 (1912).
109. Revues des matières colorantes nouvelles au point de vue de leur application, publiées chaque année de 1893 à 1914 dans le Moniteur scientifique.
110. Nombreux extraits de publications étrangères dans le Moniteur scientifique, le Bulletin de la Société chimique de France et les Archives des Sciences physiques et naturelles.

IV. Rapports et revues concernant la chimie et l'industrie suisses.

111. Rapport au Conseil Fédéral sur le groupe 28 (industries chimiques) à l'Exposition nationale suisse à Genève 1896.
112. Die chemische Industrie auf der Schweiz. Landesausstellung in Genf 1896. — Die chemische Industrie **19**, 506 (1896).
113. Une requête de la Société suisse des Industries chimiques au Conseil Fédéral au sujet de l'alcool industriel. — Bulletin commercial suisse du 15 décembre 1904.
114. La question de l'alcool industriel aux Chambres fédérales (inconvenients et dangers du monopole). — Bulletin commercial suisse du 1^{er} février 1905.
115. La régie fédérale des alcools et l'industrie chimique suisse. — Bulletin commercial suisse du 1^{er} décembre 1914.
116. Rapport du Président de la Société de physique et d'histoire naturelle de Genève pour l'année 1910. — Mémoires de la Société de physique et d'histoire naturelle **37**, fasc. 2.
117. Coup d'œil général sur le développement des industries chimiques dans le canton du Valais et plus spécialement sur la fabrication de l'indigo synthétique. — Bulletin de la Murithienne **39**, 356 (1914).
118. Industrie et science chimiques en Suisse. — Anales de la Asociacion Quimica Argentina, Buenos Aires, **10**, 365 (1922).
119. L'industrie des matières colorantes artificielles en Suisse en 1922, ainsi que pendant les dix dernières années. — Revue mensuelle de l'Association des chimistes de l'industrie textile, Paris, n^o **107** (1923).
120. Les industries du four électrique et de l'électrolyse en Suisse pendant l'année 1925. — MS. [5] **16**, 148 (1926).
121. Die chemische Industrie in der Schweiz. Revues publiées chaque année, de 1900 à 1913, dans: Die Chemische Industrie, Berlin.
122. Les industries chimiques en Suisse. Revues publiées chaque année, de 1909 à 1913, dans le Bulletin commercial et industriel suisse.
123. L'industrie électrochimique et électrométallurgique en Suisse. Revues publiées chaque année, de 1919 à 1929, dans le même Bulletin.
124. Chroniques suisses, publiées de mai 1924 à août 1930 dans Chimie et Industrie (Paris).

V. *Articles biographiques et nécrologiques.*

125. Henri Dufour, Alexandre Agassiz, Stanislas Cannizzaro, Edouard Hagenbach-Bischoff, dans le Rapport du Président de la Société de physique et d'histoire naturelle de Genève pour l'année 1910.
126. Alexandre Claparède. — *Verhandlungen der Schweiz. Naturforschenden Gesellschaft* **1914**, 22.
127. (avec *L. F. Perrot*). Liste des nécrologies parues dans les publications de la Société helvétique des sciences naturelles, dès l'origine de la Société jusqu'à fin 1914. — *Mémoires de la Société helvétique des sciences naturelles* **50**, 301 (1915).
128. Notes biographiques sur les chimistes ayant pris part à la fondation de la Société helvétique des sciences naturelles. — *Actes de la Société helvétique des sciences naturelles* **1916**, 279.
129. Raphael Meldola. — *MS. [5]* **6**, 48 (1916).
130. Prosper De Wilde. — *MS. [5]* **6**, 166 (1916).
131. (avec *A. Pictet*). Emilio Noelting. — *Helv.* **6**, 116 (1922).
132. Albin Haller. — *Mémoires de la Société de physique et d'histoire naturelle de Genève* **40**, fasc. 2 (1926).

**Sur l'emploi des maltoses du commerce et du maltose de synthèse
dans les recherches biologiques**

par **W. H. Schopfer.**

(22. VIII. 31.)

En cultivant un champignon inférieur, du genre *Phycomyces*, sur le milieu de *Coon* (composé de maltose, d'asparagine, de sulfate de magnésium et de phosphate acide de potassium), et en utilisant pour la préparation de ce milieu divers échantillons de maltose du commerce, fournis par les fabriques *Kahlbaum*, *Merck*, *Poulenc* et *British Drug Houses*), j'ai pu constater que, toutes les conditions d'expériences étant égales, les cultures variaient en vitesse de développement, en poids et quant à leur sexualité, selon l'échantillon utilisé. L'un d'eux spécialement, celui de *Kahlbaum*, permettait d'obtenir un développement beaucoup plus intense que les autres. Une impureté m'a paru donc exister dans ce maltose, qui est fabriqué par hydrolyse de la fécule de pomme de terre à l'aide de la diastase du malt d'orge (communiqué par la fabrique *Kahlbaum*). J'ai étudié le mode d'action de cette impureté, sans cependant parvenir à l'isoler¹⁾. J'ai émis l'hypothèse qu'il pourrait s'agir d'une substance active, de nature vitaminique (fraction de la vitamine B, ou facteur particulier aux microorganismes, voisin de la vitamine B); cette substance proviendrait des matières premières qui servent à la fabri-

¹⁾ *W. H. Schopfer*, *Actes Soc. helv. sciences nat.*, **III**, 312 (1930).

V. *Articles biographiques et nécrologiques.*

125. Henri Dufour, Alexandre Agassiz, Stanislas Cannizzaro, Edouard Hagenbach-Bischoff, dans le Rapport du Président de la Société de physique et d'histoire naturelle de Genève pour l'année 1910.
126. Alexandre Claparède. — *Verhandlungen der Schweiz. Naturforschenden Gesellschaft* **1914**, 22.
127. (avec *L. F. Perrot*). Liste des nécrologies parues dans les publications de la Société helvétique des sciences naturelles, dès l'origine de la Société jusqu'à fin 1914. — *Mémoires de la Société helvétique des sciences naturelles* **50**, 301 (1915).
128. Notes biographiques sur les chimistes ayant pris part à la fondation de la Société helvétique des sciences naturelles. — *Actes de la Société helvétique des sciences naturelles* **1916**, 279.
129. Raphael Meldola. — *MS. [5]* **6**, 48 (1916).
130. Prosper De Wilde. — *MS. [5]* **6**, 166 (1916).
131. (avec *A. Pictet*). Emilio Noelting. — *Helv.* **6**, 116 (1922).
132. Albin Haller. — *Mémoires de la Société de physique et d'histoire naturelle de Genève* **40**, fasc. 2 (1926).

**Sur l'emploi des maltoses du commerce et du maltose de synthèse
dans les recherches biologiques**

par **W. H. Schopfer.**

(22. VIII. 31.)

En cultivant un champignon inférieur, du genre *Phycomyces*, sur le milieu de *Coon* (composé de maltose, d'asparagine, de sulfate de magnésium et de phosphate acide de potassium), et en utilisant pour la préparation de ce milieu divers échantillons de maltose du commerce, fournis par les fabriques *Kahlbaum*, *Merck*, *Poulenc* et *British Drug Houses*), j'ai pu constater que, toutes les conditions d'expériences étant égales, les cultures variaient en vitesse de développement, en poids et quant à leur sexualité, selon l'échantillon utilisé. L'un d'eux spécialement, celui de *Kahlbaum*, permettait d'obtenir un développement beaucoup plus intense que les autres. Une impureté m'a paru donc exister dans ce maltose, qui est fabriqué par hydrolyse de la fécule de pomme de terre à l'aide de la diastase du malt d'orge (communiqué par la fabrique *Kahlbaum*). J'ai étudié le mode d'action de cette impureté, sans cependant parvenir à l'isoler¹⁾. J'ai émis l'hypothèse qu'il pourrait s'agir d'une substance active, de nature vitaminique (fraction de la vitamine B, ou facteur particulier aux microorganismes, voisin de la vitamine B); cette substance proviendrait des matières premières qui servent à la fabri-

¹⁾ *W. H. Schopfer*, *Actes Soc. helv. sciences nat.*, **III**, 312 (1930).

cation du maltose¹⁾; d'autres auteurs ont constaté des faits analogues²⁾. Le fait que le champignon utilisé est très sensible à l'action d'une vitamine nettement caractérisée (extrait concentré de levure), viendrait à l'appui de mon hypothèse³⁾. J'ai d'autre part pensé que le meilleur moyen de vérifier celle-ci était de répéter mes expériences à l'aide du *maltose synthétique* qui, évidemment, serait chimiquement pur et exempt de toute substance vitaminique.

J'ai donc préparé ce maltose de synthèse en suivant exactement les prescriptions de A. Pictet et H. Vogel⁴⁾ 5).

Les glucoses α et β sont chauffés en quantités équimoléculaires, sous 15 mm. de pression, à 160°, pendant $\frac{3}{4}$ d'heure et en présence d'une trace de chlorure de zinc comme catalyseur.

Le glucose β est obtenu selon le procédé de Hudson (traitement du glucose α par l'acide acétique bouillant); le produit obtenu a un pouvoir rotatoire de +28,77° ($c = 7,8208$ gr.; $l = 1$; $t = 20^\circ$; $\alpha = +2,25^\circ$).

Le produit de condensation est dissous dans l'eau; les polyhexosanes sont précipitées par l'alcool absolu; la liqueur restante est décolorée par le noir animal, puis évaporée dans le vide; la masse obtenue est traitée par l'alcool à 95°, ce qui entraîne la plus grande partie du glucose, puis transformée en acétates par l'anhydride acétique et l'acétate de sodium. Après séchage et pulvérisation, le résidu est dissous dans le benzène; l'éther de pétrole permet de précipiter les acétates autres que celui du maltose; après évaporation dans le vide, reprise par l'alcool absolu et cristallisation, j'obtiens un acétate dont la caractéristique est la suivante:

P. de f. de l'acétate de maltose du commerce .	159°
P. de f. de l'acétate de maltose de synthèse . .	157°
P. de f. du mélange	158°

Après saponification de cet acétate à l'aide de méthylate de sodium, j'obtiens un sirop épais qui, traité par l'alcool absolu, devient solide; après hydratation, il présente les caractéristiques suivantes:

Analyse élémentaire.

4 mgr. subst. ont donné 5,770 mgr. CO₂ et 2,490 mgr. H₂O

C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ · H ₂ O	Calculé	C 39,99	H 6,72%
	Trouvé	„ 39,33	„ 6,92%

Pouvoir rotatoire ($c = 1,2096$ gr.; $l = 1$; $t = 20^\circ$).

Après 5 minutes $\alpha = +1^\circ,465$ $[\alpha]_D^{20} = +121^\circ,11$

Après 24 heures $\alpha = +1^\circ,625$ $[\alpha]_D^{20} = +134^\circ,34$

¹⁾ W. H. Schopfer, C. r. Soc. phys. hist. nat., **47**, 165 (1930).

²⁾ E. Abderhalden, Biochemisches Handlexikon, Bd. **9**, 605 (1927).

³⁾ W. H. Schopfer, C. r. Soc. phys. hist. nat., **48**, 105 (1931).

⁴⁾ A. Pictet et H. Vogel, C. r., **184**, 1512 (1927).

⁵⁾ A. Pictet et H. Vogel, Helv. **10**, 588 (1927).

Point de fusion.

P. de f. du maltose du commerce (de <i>Schuchardt</i>)	110°—111°
P. de f. du maltose synthétique	109°—110°
P. de f. du mélange	110°

Ces données caractérisent nettement mon produit et attestent son identité avec le maltose.

Les expériences biologiques effectuées avec le maltose de synthèse en présence d'essais contrôles faits avec divers échantillons de maltoses de commerce, montrent que, conformément aux prévisions, le développement du champignon est nettement plus faible qu'avec le maltose de *Kahlbaum*. Mon hypothèse reçoit donc une confirmation de plus.

Les résultats obtenus prouvent la nécessité, lorsqu'on constitue un milieu que l'on veut aussi irréprochable que possible, de s'assurer de la pureté des produits organiques employés, tout particulièrement des sucres; en négligeant cette précaution, on risque d'introduire une inconnue capable de fausser l'interprétation des résultats.

La partie biologique de ce travail a été commencée à l'Institut de physiologie végétale de l'Université de Berlin, auprès du regretté Professeur *H. Kniep*, avec l'aide de la fondation *Rockefeller*. La partie chimique, la seule qui fasse l'objet du présent article, a été exécutée au laboratoire de chimie organique de l'Université de Genève.

Genève.

Über Protonen- und Elektronenaktivität in beliebigen Lösungsmitteln (Nachtrag)

von Gerold Schwarzenbach.

(24. VIII. 31.)

In meiner Arbeit, welche unter obigem Titel in dieser Zeitschrift erschienen ist¹⁾, habe ich auf S. 883 eine gewisse Konstante r aus potentiometrischen Messungen von *Lapworth* und *Hardmann* zu 0,18 berechnet. Wie mir nun Prof. *N. Bjerrum* mitteilt, scheinen die Messungen dieser englischen Forscher doch zu ungenau zu sein, um die Berechnung der Grösse r zu erlauben. Eine potentiometrische Messung von *Larsson*²⁾ hat nämlich wieder den alten, schon von *Goldschmid* angegebenen Wert ergeben (0,06).

Auf S. 890 meiner Arbeit wurde sodann eine Gleichung abgeleitet zur Berechnung der Veränderung, welche das Normalaciditätspotential ε_{ac} (eine von mir zur Charakterisierung der Acidität einer

¹⁾ Helv. **13**, 870 (1930).

²⁾ Diss. Lund 1924.

Point de fusion.

P. de f. du maltose du commerce (de <i>Schuchardt</i>)	110°—111°
P. de f. du maltose synthétique	109°—110°
P. de f. du mélange	110°

Ces données caractérisent nettement mon produit et attestent son identité avec le maltose.

Les expériences biologiques effectuées avec le maltose de synthèse en présence d'essais contrôles faits avec divers échantillons de maltoses de commerce, montrent que, conformément aux prévisions, le développement du champignon est nettement plus faible qu'avec le maltose de *Kahlbaum*. Mon hypothèse reçoit donc une confirmation de plus.

Les résultats obtenus prouvent la nécessité, lorsqu'on constitue un milieu que l'on veut aussi irréprochable que possible, de s'assurer de la pureté des produits organiques employés, tout particulièrement des sucres; en négligeant cette précaution, on risque d'introduire une inconnue capable de fausser l'interprétation des résultats.

La partie biologique de ce travail a été commencée à l'Institut de physiologie végétale de l'Université de Berlin, auprès du regretté Professeur *H. Kniep*, avec l'aide de la fondation *Rockefeller*. La partie chimique, la seule qui fasse l'objet du présent article, a été exécutée au laboratoire de chimie organique de l'Université de Genève.

Genève.

Über Protonen- und Elektronenaktivität in beliebigen Lösungsmitteln (Nachtrag)

von Gerold Schwarzenbach.

(24. VIII. 31.)

In meiner Arbeit, welche unter obigem Titel in dieser Zeitschrift erschienen ist¹⁾, habe ich auf S. 883 eine gewisse Konstante r aus potentiometrischen Messungen von *Lapworth* und *Hardmann* zu 0,18 berechnet. Wie mir nun Prof. *N. Bjerrum* mitteilt, scheinen die Messungen dieser englischen Forscher doch zu ungenau zu sein, um die Berechnung der Grösse r zu erlauben. Eine potentiometrische Messung von *Larsson*²⁾ hat nämlich wieder den alten, schon von *Goldschmid* angegebenen Wert ergeben (0,06).

Auf S. 890 meiner Arbeit wurde sodann eine Gleichung abgeleitet zur Berechnung der Veränderung, welche das Normalaciditätspotential ε_{ac} (eine von mir zur Charakterisierung der Acidität einer

¹⁾ Helv. **13**, 870 (1930).

²⁾ Diss. Lund 1924.

Säure vorgeschlagene Grösse) bei der Veränderung der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels erfährt. Es ist dann weiter festgestellt worden, dass diese Gleichung nahezu identisch wird mit einer Gleichung von *Bjerrum*¹⁾, wenn man das ϵ_{ac} ersetzt durch die gebräuchlichen Dissoziationskonstanten. Die neue Gleichung unterschied sich aber um einen konstanten Faktor von derjenigen *Bjerrum*'s. Prof. *N. Bjerrum* machte mich nun darauf aufmerksam, dass unsere Gleichungen identisch sind, denn man muss berücksichtigen, dass die Dissoziationskonstanten in Alkohol von ihm anders definiert worden sind als von mir.

Bjerrum definiert nämlich die Konstante einer Säure HX in alkoholischer Lösung mit:

$$K_{Bjerrum} = \frac{(C_2H_5OH_2^+)(X')}{(HX)}$$

Das alkoholische Äthyl-hydroxonium-ion $C_2H_5OH_2^+$ hat nun aber eine andere Acidität als das wässrige Hydroxonium-ion H_3O^+ . Deshalb bekommt man die *Bjerrum*'sche Konstante nicht direkt aus der Potentialmessung einer alkoholischen Lösung, in welcher $(X') = (HX)$.

Die von mir verwendeten Konstanten sind von *Michaelis*²⁾ gebraucht worden und bedeuten:

$$K = \frac{[H_3O^+](X')}{(HX)}$$

Die Aktivität der Äthyl-hydroxonium-ionen wird hier ersetzt durch diejenige Aktivität von wässrigen Wasserstoffionen $[H_3O^+]$, welche dieselbe Acidität erzeugen würde, wie die wirklich vorhandenen Äthyl-hydroxonium-ionen. Diese Konstante ist wesentlich praktischer als die obige, weil sie direkt messbar ist und auch darum, weil sie ihre Bedeutung beibehält für ein Lösungsmittelgemisch. In einem Gemisch von Alkohol und Wasser muss nämlich *Bjerrum* schreiben:

$$K_{Bjerrum} = \frac{(C_2H_5OH_2^+ + H_3O^+)(X')}{(HX)}$$

Aber die Konstante von *Michaelis* verdient ihren Namen nicht mit vollem Recht. Die eigentliche Dissoziationskonstante ist diejenige von *Bjerrum*. Vielleicht darf ich hier bemerken, dass die von mir eingeführte Grösse des Normalaciditätspotentials ϵ_{ac} alle Vorteile der Konstanten von *Michaelis* besitzt, aber strenger allgemein definiert werden kann. Vielleicht würde ihre Einführung auch zu weniger Verwechslungen Anlass geben.

¹⁾ Z. physikal. Ch. **127**, 358 (1927).

²⁾ *Michaelis* und *Mizutani*, Z. physikal. Ch. **116**, 135 und 350 (1925).

Herrn Professor *Bjerrum* möchte ich auch an dieser Stelle bestens danken für seine freundlichen Mitteilungen.

Diese notwendigen Ausführungen geben mir noch Gelegenheit, von der Kritik zu sprechen, welche Prof. *Hantzsch*¹⁾ im letzten Heft dieser Zeitschrift meiner Arbeit widmet. Die sachlichen Einwände dieser Kritik lassen erkennen, dass der Verfasser nicht genügend berücksichtigt hat, in welcher Art und Weise ich den Begriff Acidität definierte. Sobald er dies tut, so wird er zu dem Ergebnis kommen, dass seine Messungen keinen der von mir erhaltenen Befunde widerlegen. Seine Messungsdaten sind allerdings in einem gewissen Zusammenhange mit dem Aciditätsbegriff, von dem meine Publikationen sprechen²⁾. Aber dieser Zusammenhang ist noch keineswegs aufgeklärt. Das ist auch der Grund, warum ich vielfach ausser Stande war, *Hantzsch's* Messungen zu verwenden. Dies soll natürlich nicht sagen, dass ich sie irgendwie bewerte³⁾.

Die von *Hantzsch* eingeführte Indikatormethode zur Bestimmung der Acidität von Säuren hat mich, aus andern Gründen als denjenigen der Kritik, näher interessiert, so dass ich mich längere Zeit damit befasste. Die Ergebnisse dieser Beschäftigung sind in der nächsten Abhandlung kurz mitgeteilt.

Zürich, Chem. Institut der Universität.

Über die elektroneutrale Dissoziation von Oniumsalzen in der Lösungsphase

von Gerold Schwarzenbach.

(24. VIII. 31.)

Eine Reihe von Oniumsalzen, z. B. nicht-quaternäre Ammoniumsalze, erleiden in gewissen Lösungsmitteln einen Zerfall in die freie Base und die freie Säure etwa nach der Gleichung:



Die beiden Ionen auf der linken Seite der Gleichung repräsentieren das Salz in ganz allgemeiner Fassung, also auch das eventuell vorhandene undissoziierte Salz, in welchem wir uns die Ionen sehr eng aneinander gekettet vorstellen.

Wenn wir Indikatorsalze betrachten, so wird der Zerfall I sichtbar. Bei Salzen von Indikatorbasen ist dann das Ion R_3NH^+ anders gefärbt als die freie Base R_3N , und bei Salzen von Indikatorsäuren

¹⁾ Helv. **14**, 665 (1931).

²⁾ In diesem Zusammenhang möchte ich auf einige Worte aufmerksam machen, welche *Louis P. Hammett* zu dem Aciditätsbegriff von *Hantzsch* (Salzbildungstendenz) bemerkt: „... but it remains extremely important, to call the thing we measure salt formation and not hydrogen-ion activity, if it is salt formation and if it is not parallel to activity.“ Am. Soc. **50**, 2672 (1928).

³⁾ Die Redaktion erklärt hiemit die Diskussion dieser Angelegenheit für geschlossen.

Herrn Professor *Bjerrum* möchte ich auch an dieser Stelle bestens danken für seine freundlichen Mitteilungen.

Diese notwendigen Ausführungen geben mir noch Gelegenheit, von der Kritik zu sprechen, welche Prof. *Hantzsch*¹⁾ im letzten Heft dieser Zeitschrift meiner Arbeit widmet. Die sachlichen Einwände dieser Kritik lassen erkennen, dass der Verfasser nicht genügend berücksichtigt hat, in welcher Art und Weise ich den Begriff Acidität definierte. Sobald er dies tut, so wird er zu dem Ergebnis kommen, dass seine Messungen keinen der von mir erhaltenen Befunde widerlegen. Seine Messungsdaten sind allerdings in einem gewissen Zusammenhange mit dem Aciditätsbegriff, von dem meine Publikationen sprechen²⁾. Aber dieser Zusammenhang ist noch keineswegs aufgeklärt. Das ist auch der Grund, warum ich vielfach ausser Stande war, *Hantzsch's* Messungen zu verwenden. Dies soll natürlich nicht sagen, dass ich sie irgendwie bewerte³⁾.

Die von *Hantzsch* eingeführte Indikatormethode zur Bestimmung der Acidität von Säuren hat mich, aus andern Gründen als denjenigen der Kritik, näher interessiert, so dass ich mich längere Zeit damit befasste. Die Ergebnisse dieser Beschäftigung sind in der nächsten Abhandlung kurz mitgeteilt.

Zürich, Chem. Institut der Universität.

Über die elektroneutrale Dissoziation von Oniumsalzen in der Lösungsphase

von Gerold Schwarzenbach.

(24. VIII. 31.)

Eine Reihe von Oniumsalzen, z. B. nicht-quaternäre Ammoniumsalze, erleiden in gewissen Lösungsmitteln einen Zerfall in die freie Base und die freie Säure etwa nach der Gleichung:



Die beiden Ionen auf der linken Seite der Gleichung repräsentieren das Salz in ganz allgemeiner Fassung, also auch das eventuell vorhandene undissoziierte Salz, in welchem wir uns die Ionen sehr eng aneinander gekettet vorstellen.

Wenn wir Indikatorsalze betrachten, so wird der Zerfall I sichtbar. Bei Salzen von Indikatorbasen ist dann das Ion R_3NH^+ anders gefärbt als die freie Base R_3N , und bei Salzen von Indikatorsäuren

¹⁾ Helv. **14**, 665 (1931).

²⁾ In diesem Zusammenhang möchte ich auf einige Worte aufmerksam machen, welche *Louis P. Hammett* zu dem Aciditätsbegriff von *Hantzsch* (Salzbildungstendenz) bemerkt: „... but it remains extremely important, to call the thing we measure salt formation and not hydrogen-ion activity, if it is salt formation and if it is not parallel to activity.“ Am. Soc. **50**, 2672 (1928).

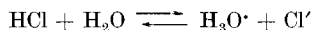
³⁾ Die Redaktion erklärt hiemit die Diskussion dieser Angelegenheit für geschlossen.

ist das Ion X' anders gefärbt als die freie Säure HX . Es ist dann so, dass, wenn wir ein solches farbiges Indikatorsalz in einem Lösungsmittel auflösen, die Farbe des Indikators bei einer gewissen Verdünnung umschlägt. Die Verdünnungsvolumina, bei welchen der Umschlag erfolgt, sind für ein und dasselbe Salz in verschiedenen Lösungsmitteln verschieden. Und ebenso hängt dieses Verdünnungsvolumen von der Acidität der Säure und der Basizität der Base ab, welche das Salz zusammensetzen.

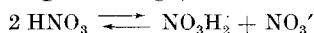
*Hantzsch*¹⁾ hat diese Verdünnungsvolumina als ein Mass des Salzbildungsvermögens der Säuren benutzt, wobei er immer Salze mit derselben Indikatorbase verwendete.

Ich möchte in dieser Abhandlung versuchen, etwas Genaueres anzugeben über das Gleichgewicht der obigen Zerfallsreaktion und auf folgende Fragen zu antworten: Welcher Art ist die Abhängigkeit des Gleichgewichtes von der Acidität der Säure und der Basizität der Base des Salzes? Wieso ist das Gleichgewicht so verschieden in verschiedenen Lösungsmitteln und wieso verschiebt es sich beim Verdünnen?²⁾

Diese Untersuchung verdient nämlich ein allgemeineres Interesse, weil die Ionenaktivitäten bei der betrachteten Reaktion eine grosse Rolle spielen, so dass man eine Methode zur Bestimmung dieser Grössen darauf aufbauen kann. Weiter soll noch bemerkt werden, dass wir es häufig mit obigem Reaktionsgleichgewicht zu tun haben, wie z. B. bei der Lösung einer reinen Säure in einem basischen Lösungsmittel



oder bei der sog. Selbstpufferung³⁾



oder schliesslich bei der Neutralisation einer schwachen Base in verschiedenen Lösungsmitteln. Unsere Fragen haben also sowohl theoretisches als auch analytisches Interesse.

Das Massenwirkungsgesetz für die Reaktion I bekommt die Form:

$$K = \frac{(R_3NH^+)(X^-)}{(R_3N)(HX)} \quad (1)$$

wobei die eingeklammerten Ausdrücke Aktivitäten bedeuten. Diese Gleichung gilt auch dann, wenn das Salz zum Teil nicht dissoziiert sein sollte.

A. Die allgemeine Grösse der Konstante K in verschiedenen Lösungsmitteln richtet sich vornehmlich nach der Grösse der Di-

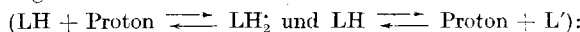
¹⁾ Z. El. Ch. **29**, 221 (1923); B. **58**, 627 (1925); B. **62**, 986 (1929).

²⁾ Siehe auch eine ähnliche Problemstellung bei L. P. Hammett, Am. Soc. **50**, 2666 (1928).

³⁾ Die Definition dieses Begriffes: Helv. **13**, 891 (1930).

elektrizitätskonstanten des betreffenden Lösungsmittels. Die Konstante ist gross in Lösungsmitteln mit grosser Dielektrizitätskonstante und klein in solchen mit kleiner Dielektrizitätskonstante. Das kommt daher, weil der Energiegewinn bei der Ionenbildung in einem Medium mit grosser Dielektrizitätskonstante grösser ist als in einem Medium mit kleiner Konstante.

Den funktionellen Zusammenhang der Konstante K mit der Acidität der Säure und der Basizität der Base, welche das Salz zusammensetzen, und deren Abhängigkeit von der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels kann man folgendermassen finden. In der Lösung, welche wir betrachten, kommen folgende Paare korrespondierender Säuren und Basen¹⁾ vor, im allgemeinen Falle, wenn das Lösungsmittel sowohl basische als auch saure Eigenschaften besitzt



Paar:	Säure:	Base:
1.	HX	X'
2.	R ₃ NH·	R ₃ N
3.	LH	L'
4.	LH ₂	LH

Das Gleichgewicht dieser 7 verschiedenen Molekelsorten wird durch die Normalaciditätspotentiale ϵ_{ac} geregelt, denn das Aciditätspotential nimmt folgende Grösse an²⁾:

$$\epsilon = \epsilon_{a_0} + \frac{RT}{F} \ln \frac{(\text{Säure})}{(\text{Base})}$$

also:

$$\epsilon = \epsilon_{\text{HX}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{(\text{HX})}{(\text{X}')} \quad (2)$$

$$= \epsilon_{\text{R}_3\text{NH}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{(\text{R}_3\text{NH}\cdot)}{(\text{R}_3\text{N})} \quad (3)$$

$$= \epsilon_{\text{LH}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{(\text{LH})}{(\text{L}')} \quad (4)$$

$$= \epsilon_{\text{LH}_2} + \frac{RT}{F} \ln \frac{(\text{LH}_2)}{(\text{LH})} \quad (5)$$

Die Gleichungen (2) und (3) bestimmen die Grösse der Konstante K

$$\ln K = \frac{(\epsilon_{\text{HX}} - \epsilon_{\text{R}_3\text{NH}}) F}{RT} \quad (6)$$

Nun sind aber die Normalaciditätspotentiale von der Grösse der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels abhängig³⁾. Bedeuten die ϵ_{ac} -Werte mit den Indices 1 und 2 die Normalaciditätspotentiale in den Lösungsmitteln mit den Dielektrizitätskonstanten D_1 und D_2 , so gilt:

$$(\epsilon_{\text{HX}})_1 - (\epsilon_{\text{HX}})_2 = \epsilon_0 \frac{300}{4} \left(\frac{1}{D_2} - \frac{1}{D_1} \right) k' \quad (7)$$

$$(\epsilon_{\text{R}_3\text{NH}})_1 - (\epsilon_{\text{R}_3\text{NH}})_2 = -\epsilon_0 \frac{300}{4} \left(\frac{1}{D_2} - \frac{1}{D_1} \right) k'' \quad (8)$$

Mit k' und k'' werden hier die $\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$ -Werte bezeichnet, welche von der Grösse des Ions und der Lage seiner Ladung abhängen und zahlenmässig eine Grösse von ungefähr 2×10^8 besitzen.

¹⁾ Definition siehe: Helv. **13**, 873 (1930).

²⁾ Helv. **13**, 874 (1930).

³⁾ Helv. **13**, 890 (1930).

Aus den Gleichungen (6), (7) und (8) erhalten wir den gesuchten Zusammenhang in:

$$\ln K_1 - \ln K_2 = 75 \cdot \frac{e_0 \cdot F}{RT} \left(\frac{1}{D_2} - \frac{1}{D_1} \right) (k' + k'') \quad (9)$$

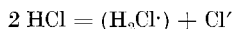
wobei K_1 und K_2 die Konstante K in den Lösungsmitteln mit D_1 und D_2 bedeuten.

Es ist nicht leicht die Gleichung (9) quantitativ-experimentell zu prüfen.

Es ist aber trotzdem interessant, einige Folgerungen daraus zu ziehen. Zahlenmässig lautet diese nämlich ungefähr folgendermassen:

$$\lg (K_1/K_2) = \text{ca. } 200 (1/D_2 - 1/D_1) \quad (9')$$

d. h. die Konstante K nimmt sehr rasch ab beim Übergang zu Medien mit kleiner Dielektrizitätskonstante. Sie ist z. B. in Alkohol ($D_2 = 26$) rund 10^5 , und in Äther ($D_2 = 5$) rund 10^{40} mal so klein wie in Wasser ($D_1 = 80$). Dieser Befund ist wichtig zur Beurteilung der Basizität der Lösungsmittel. Wenn z. B. die Basizität der Lösungsmittel Wasser-Alkohol-Äther in dieser Reihenfolge stark abnimmt, so ist das sehr wahrscheinlich nur eine elektrostatische Wirkung und sagt gar nichts aus über die Basizität der Molekeln $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. Weiter ist es z. B. sehr wohl möglich, dass der Vorgang:

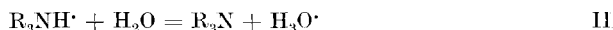


in konz. wässriger Lösung vor sich geht, während reiner Chlorwasserstoff (flüssig) nur minimale Mengen des Komplexes enthält¹⁾.

B. Wieso verschiebt sich nun aber das Gleichgewicht der Reaktion I beim Verdünnen der Lösung, also auch dann, wenn die Konstante K sich praktisch nicht ändert? Es existieren zwei Möglichkeiten zur Erklärung dieser Tatsache.

1. Die Solvolyse:

Sie verläuft in einem basischen Lösungsmittel, z. B. Wasser, nach:



(Beispiel: Anilin-hydrochlorid reagiert sauer)

und in einem sauren Lösungsmittel, z. B. Wasser, nach:



(Beispiel: Natriumacetat reagiert alkalisch).

Der Einfluss einer solchen Solvolyse ist berechenbar nach den Gleichungen (4) und (5).

2. Die Veränderung des Aktivitätskoeffizienten der Ionen: Wenn wir in Gleichung (1) an Stelle der Aktivitäten (runde Klammern) die Konzentrationen (eckige Klammern) setzen, so erhalten wir die Beziehung:

$$K = \frac{[\text{R}_3\text{NH}^+][\text{X}'] \cdot f'^2}{[\text{R}_3\text{N}][\text{HX}]} \quad (1')$$

f' ist dabei der Aktivitätsfaktor für einwertige Ionen, wobei

$$(\text{R}_3\text{NH}^+) = f' \cdot [\text{R}_3\text{NH}^+]$$

und

$$(\text{X}') = f' \cdot [\text{X}']$$

¹⁾ Die geringe Leitfähigkeit des flüssigen Chlorwasserstoffs wurde schon als Beweis gegen die Existenz der komplexen Ionen H_2Cl^+ erachtet. Siehe *Fajans* und *Brønsted*, *Faraday* **23**, 369 und 375 (1927).

Bei den ungeladenen Molekeln können wir die Aktivität gleichsetzen mit ihrer Konzentration. Die Ionenkonzentrationen haben wir hingegen mit dem Aktivitätskoeffizienten zu multiplizieren, wobei wir annehmen, dass dieser für negative und für positive Ionen dieselbe Grösse besitzt, sofern sie dieselbe Ladungsmenge tragen¹⁾. f' wird nun grösser beim Verdünnen der Elektrolytlösung und das Gleichgewicht verschiebt sich deshalb bei dieser Operation zugunsten der elektroneutralen Molekelsorten.

Durch einen kleinen Versuch können wir leicht feststellen, in welchen Fällen wir es mit Solvolyse nach 1 und in welchen mit der Veränderlichkeit des Aktivitätskoeffizienten der Ionen nach 2 zu tun haben. Im letztern Falle kann man nämlich den Salzerfall (I) wieder rückgängig machen durch einen Zusatz von Neutralsalz, da durch diesen der Aktivitätskoeffizient wieder zum Sinken gebracht wird. Im Falle der Solvolyse misslingt das aber.

Eine grosse Anzahl von Reagenzglasversuchen, die ich hier nicht anführen will, haben nun ergeben, dass wir es in wässriger Lösung fast immer mit Solvolyse zu tun haben, wenn wir einen Salzerfall wie (I) beobachten. Anders ist es aber in nichtwässrigen Lösungsmitteln, wo die Änderung des Aktivitätskoeffizienten der Ionen meistens die ausschlaggebende Rolle spielt²⁾.

Bei der Verwendung von Indikatorsalzen kann man die Verschiebung des Gleichgewichtes der Reaktion (I), wie sie durch Neutralsalze bewirkt wird, quantitativ verfolgen. Es ist nun möglich, diese Messungen zur Ermittlung der Veränderung des Aktivitätskoeffizienten f' auszuwerten. Bei den Messungen, welche ich ausführte, verwendete ich ausschliesslich Salze von Indikatorsäuren. HX bedeutet dann die saure Form des Indikators und X' die alkalische Form, und die Farbnuance, wie sie mit dem Kolorimeter messbar ist, liefert die Verhältniszahl

$$V' = \frac{[HX]}{[X]}.$$

Aus dieser berechnet sich dann f' zu:

$$\lg f' = \frac{1}{2} [\lg V' + \lg (1 + V')] + \text{konst.} \quad (10)$$

Wenn der Indikator eine zweibasische Säure ist, so ergibt die Messung die Verhältniszahl

$$V'' = \frac{[XH']}{[X'']},$$

wenn die beiden Normalaciditätspotentiale des Indikators ϵ_{H_2X} und $\epsilon_{HX'}$ genügend weit auseinanderliegen. Letzteres ist aber in Lösungs-

¹⁾ Wenn dies nicht zutrifft, so bedeutet f' die Wurzel aus dem Produkt der Koeffizienten des Anions und des Kations.

²⁾ *Hantzsch* behandelt die beiden Fälle 1 und 2 nicht als verschiedene Vorgänge.

mitteln mit kleiner Dielektrizitätskonstante gewährleistet. Aus V'' berechnet sich der Aktivitätskoeffizient f'' für zweiwertige Ionen zu:

$$\lg f'' = \lg V'' + \lg[(V'' + 1)/(V'' + 2)] + \text{konst.} \quad (11)$$

Bei beiden Gleichungen (10) und (11) wurde dabei vorausgesetzt, dass keine Solvolyse nach den Reaktionen II und III eintritt. Weiter ist vorausgesetzt worden, dass die Indikatormenge im Vergleich zu der Menge der Base klein gehalten werde.

Da nach *Debye-Hückel* der Aktivitätskoeffizient f'' für zweiwertige Ionen 4-mal so gross ist wie derjenige f' für einwertige Ionen:

$$\lg f'' = 4 \cdot \lg f' \quad (12)$$

so wird aus (11):

$$\lg f' = \frac{1}{4} \left[\lg V'' + \lg \left(\frac{V'' + 1}{V'' + 2} \right) \right] + \text{konst.} \quad (11')$$

Während die Gleichungen (10) und (11) für alle Lösungsmittel gelten, so werden wir Gleichung (11') nicht ohne weiteres anwenden dürfen, wenn die Gültigkeit der Gleichung von *Debye-Hückel* in dem betreffenden Lösungsmittel noch nicht gezeigt worden ist¹⁾. Man hat es aber immer in der Hand, zu prüfen, ob Gleichung (11') Gültigkeit besitzt, indem man in demselben Konzentrationsbereich des Neutralsalzes die Messung mit einem ein- und einem zweibasischen Indikator durchführt.

Die Gleichung (10) erhält man aus:

1. Gleichung (1')
2. $[\text{R}_3\text{NH}^+] + [\text{R}_3\text{N}] = c_b = \text{anal. Konzentration der Base}$
3. $[\text{HX}] + [\text{X}'] = c_s = \text{anal. Konzentration des Indikators}$
4. $[\text{R}_3\text{NH}^+] = [\text{X}']$
5. $V' = \frac{[\text{HX}]}{[\text{X}]}$

Daraus wird: $f'^2/K = V'^2(c_b/c_s) + V'(c_b - c_s)/c_s$ und da wir voraussetzten, dass die Indikatorkonzentration gegenüber der Konzentration der Base klein sein soll, so gilt: $(c_b - c_s) = \text{ca. } c_b$. Dieses berücksichtigend erhalten wir ohne weiteres Gleichung (10).

Die Gleichung (11) erhält man ganz analog aus:

1. $K = \frac{[\text{R}_3\text{NH}^+][\text{X}'] \cdot f''}{[\text{R}_3\text{N}][\text{HX}]}$
2. $[\text{R}_3\text{NH}^+] + [\text{R}_3\text{N}] = c_b = \text{anal. Konzentration der Base}$
3. $[\text{HX}'] + [\text{X}'] = c_s = \text{anal. Konzentration des Indikators}$
4. $[\text{R}_3\text{NH}^+] = [\text{HX}'] + 2[\text{X}']$
5. $V'' = \frac{[\text{HX}']}{[\text{X}']}$

wobei man erhält: $f''^2/K = (V''^2/V'' + 2)(c_b - c_s)/c_s + V''/(V'' + 2) \cdot (c_b - 2c_s)/c_s$. Unsere Voraussetzung über die Konzentrationsverhältnisse liefert dann hier: $(c_b - c_s)/c_s = (c_b - 2c_s)/c_s = c_b/c_s$, und man erhält Gleichung (11).

Ich habe einige Messungen in absolutem Alkohol mit den Ammoniumsalzen des m-Nitrophenols (einbasisch), des Phenolrotes

¹⁾ Dabei ist aber nicht gesagt, dass wenn die Gleichung von *Debye-Hückel* nicht gilt, Gleichung (12) unbedingt ungültig sein muss.

(zweibasisch) und des Bromkresolpurpurs (zweibasisch) ausgeführt, wobei das Gleichgewicht der Salzbildung durch Zusatz von Lithiumchlorid verschoben wurde. In Fig. 1 sind die Werte des $\lg f'$, wie sie aus den Gleichungen (10) und (11') erhalten worden sind, als Funktion von $\lg c$, dem Log. der Konzentration des Lithiumchlorids, aufgetragen worden. Die Gültigkeit der Gleichung von *Debye-Hückel* für den Äthylalkohol ist bekannt¹⁾. Der $\lg f'$, wie er sich nach der einfachsten Form dieser Gleichung,

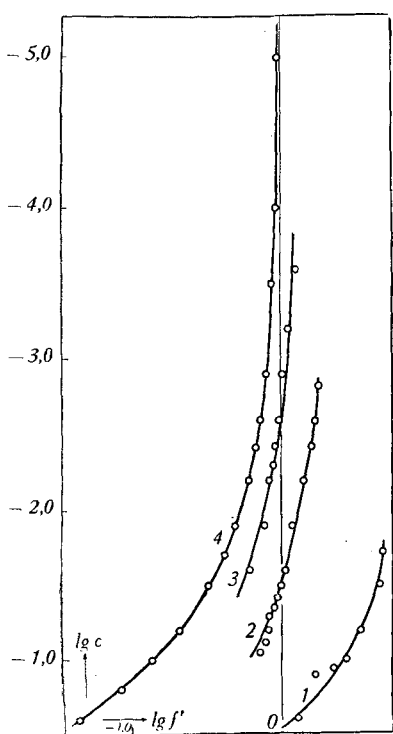


Fig. 1.

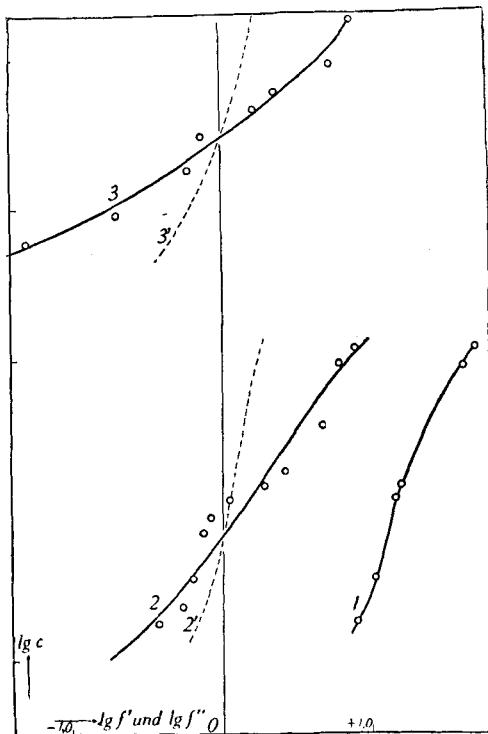


Fig. 2

Fig. 1. Messungen in Alkohol.

1. m-Nitrophenol $\lg f' + \text{konst. nach Gl. (10)}$
2. Phenolrot $\lg f' + \text{konst. nach Gl. (11')}$
3. Bromkresolpurpur $\lg f' + \text{konst. nach Gl. (11')}$
4. $-1,9 \sqrt{2c}$

Fig. 2. Messungen in Chloroform.

1. p-Nitrophenol $\lg f' + \text{konst. nach Gl. (10)}$
2. Bromkresolpurpur $\lg f'' + \text{konst. nach Gl. (11)}$
- 2'. Bromkresolpurpur $\lg f' + \text{konst. nach Gl. (11')}$
3. Bromphenolblau $\lg f'' + \text{konst. nach Gl. (11)}$
- 3'. Bromphenolblau $\lg f' + \text{konst. nach Gl. (11')}$

¹⁾ *Scatchard*, Am. Soc. **47**, 2098 (1926).

$$\lg f' = -1,9 \sqrt{2c}$$

(gültig für Zimmertemperatur), berechnet, ist ebenfalls in die Figur eingezeichnet worden. Die Parallelität der vier Kurven innerhalb weiter Grenzen zeigt wohl die Richtigkeit der hier gemachten Überlegungen. Es besteht also die Möglichkeit, mit Hilfe solcher kolorimetrischer Messungen zu Kurven zu gelangen, welche derjenigen des Aktivitätskoeffizienten parallel laufen. Ihren Abstand von der letzteren kann man regulieren durch die richtige Wahl des Indikator-salzes und der Konzentrationsverhältnisse der Säure und Base, welche das Salz zusammensetzen.

Die Fig. 2 behandelt einige Messungen in Chloroform an Hand der Brucinsalze der Indikatoren p-Nitrophenol (einbasisch), Bromkresolpurpur (zweibasisch) und Bromphenolblau (zweibasisch). Der Aktivitätskoeffizient der Ionen wurde hier durch Zusatz von Trimethyl-phenyl-ammoniumchlorid reguliert. Man sieht leicht, dass Gleichung (11') und somit (12) in diesem Lösungsmittel nicht streng gilt (keine gute Parallelität zwischen den Kurven 1 und 2'). Das Gesetz von *Debye-Hückel* wird wohl in Chloroform keine Gültigkeit besitzen. Wir können aber aus Fig. 2 herauslesen, dass der Aktivitätskoeffizient in Chloroform schon bei den kleinsten Ionenkonzentrationen rasch abfällt in der Gegend von 10^{-4} , während er bei etwas höhern Konzentrationen einen weniger starken Gang aufweist, aber offenbar schon einen äusserst kleinen Wert besitzt.

Experimenteller Teil.

Die kolorimetrischen Messungen wurden in einem zweistufigen Präzisionskolorimeter, dem sog. Universalkolorimeter von *Leitz*, welches *E. Herzfeld*¹⁾ beschrieben hat, ausgeführt. Herrn Dr. *E. Herzfeld* möchte ich auch hier bestens danken, dass er mir sein schönes Instrument zur Verfügung gestellt hat.

1. Die Messungen in Alkohol (Tabelle I).

Es wurde käuflicher absoluter Alkohol von angeblich 99,8% verwendet. Eine konzentrierte alkoholische Lösung von Ammoniak wurde durch Einleiten von über Kaliumhydroxyd getrocknetem Gas in gekühltem Alkohol hergestellt und daraus durch Verdünnen die Gebrauchslösungen gewonnen. Die Gehaltsbestimmung geschah durch Eingiessen in Wasser und Titration mit Salzsäure und Methylrot. Als Indikatoren wurden vorher getrocknete, reinste, käufliche Produkte verwendet (*Merck*). Das verwendete Lithiumchlorid wurde vor dem Gebrauch im Chlorwasserstoffstrom geschmolzen, pulverisiert und im Exsikkator über Schwefelsäure belassen.

¹⁾ Biochem. Z. **232**, 78 (1931).

Tabelle I.

m-Nitrophenol Indikatorkonz. = $2,5 \times 10^{-3}$ NH_3 -Konz. = $4,0 \times 10^{-3}$ LiCl -Konz. = c			Phenolrot Indikatorkonz. = $0,5 \times 10^{-4}$ NH_3 -Konz. = $0,5 \times 10^{-2}$ LiCl -Konz. = c			Bromkresolpurpur Indikatorkonz. = 10^{-5} NH_3 -Konz. = 10^{-4} LiCl -Konz. = c		
$\lg c$	$V' = \frac{\text{farbl.}}{\text{gelb}}$	$\frac{\lg(V'^2 + V')}{2}$	$\lg c$	$V'' = \frac{\text{gelb}}{\text{rot}}$	$\frac{1}{4} \lg \left(\frac{V''+1}{V''+2} V'' \right)$	$\lg c$	$V''' = \frac{\text{gelb}}{\text{blau}}$	$\frac{1}{4} \lg \left(\frac{V''' + 1}{V''' + 2} V''' \right)$
-1,73	4,3	0,679	-2,83	11,4	0,256	-3,60	3,4	0,110
-1,51	4,1	0,660	-2,60	9,8	0,238	-3,20	2,3	0,062
-1,20	2,9	0,526	-2,43	9,2	0,219	-2,90	1,7	-0,023
-1,03	2,3	0,440	-2,20	4,5	0,147	-2,60	1,4	-0,001
-0,948	1,8	0,343	-1,90	2,7	0,084	-2,43	1,1	-0,031
-0,90	1,25	0,225	-1,73	1,9	0,040	-2,30	1,03	-0,041
-0,60	0,87	0,105	-1,60	2,0	0,043	-2,20	0,76	-0,078
			-1,50	1,4	-0,000	-1,90	0,62	-0,104
			-1,43	1,2	-0,023	-1,60	0,33	-0,202
			-1,37	1,00	-0,043			
			-1,30	0,76	-0,078			
			-1,20	0,72	-0,085			
			-1,13	0,65	-0,098			
			-1,05	0,53	-0,123			

Tabelle II.

p-Nitrophenol Indikatorkonz. = $0,2 \times 10^{-3}$ Brucinkonz. = $0,5 \times 10^{-2}$ $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_3\text{NCl} = c$			Bromkresolpurpur Indikatorkonz. = 10^{-5} Brucinkonz. = $2,5 \times 10^{-3}$ $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_3\text{NCl} = c$			Bromphenolblau Indikatorkonz. = 10^{-4} Brucinkonz. = $0,5 \times 10^{-2}$ $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_3\text{NCl} = c$		
$\lg c$	$V' = \frac{\text{farbl.}}{\text{gelb}}$	$\frac{\lg(V'^2 + V')}{2}$	$\lg c$	$V'' = \frac{\text{gelb}}{\text{blau}}$	$\lg \left(\frac{V'' + 1}{V'' + 2} V'' \right)$	$\lg c$	$V''' = \frac{\text{gelb}}{\text{blau}}$	$\lg \left(\frac{V''' + 1}{V''' + 2} V''' \right)$
-3,08	49	1,70	-3,08	8,6	0,89	-5,26	8,4	0,88
-2,96	42	1,62	-2,96	6,9	0,78	-4,96	6,3	0,74
-2,17	15,6	1,20	-2,57	5,4	0,67	-4,78	2,9	0,36
-2,09	14,6	1,17	-2,26	3,3	0,42	-4,66	2,2	0,22
-1,56	10,1	1,02	-2,17	2,4	0,27	-4,48	0,97	-0,15
-1,26	7,6	0,90	-2,09	1,5	0,04	-4,26	0,91	-0,22
			-1,96	1,2	-0,09	-3,96	0,35	-0,70
			-1,87	1,1	-0,14	-3,78	0,096	-1,30
			-1,56	0,94	-0,20			
			-1,39	0,83	-0,27			
			-1,26	0,60	-0,43			

2. Die Messungen in Chloroform (Tabelle II).

Das als Lösungsmittel dienende Chloroform wurde mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und über Kaliumcarbonat

destilliert unter Vernachlässigung eines grossen Vor- und Nachlaufes. Käufliches Brucin wurde umkrystallisiert und im Vakuum der Wasserstrahlpumpe bei 100° einige Stunden getrocknet. Die Indikatoren waren gleich beschaffen wie die in Alkohol verwendeten. Die Herstellung und Reinigung des als Neutralsalz dienenden Trimethyl-phenyl-ammoniumchlorids ist früher beschrieben worden¹⁾.

Die alkalischen Vergleichslösungen für die Kolorimetrierung wurden hergestellt durch Zugeben eines Tropfens einer starken alkoholischen Lösung von Trimethyl-phenyl-ammoniumhydroxyd. Letztere wurde erhalten durch Schütteln einer Lösung des Chlorids mit Silberoxyd. Beim p-Nitrophenol verblasste diese alkalische Lösung sehr rasch, deshalb wurde die Vergleichslösung immer wieder frisch bereitet. Doch mag die Zuverlässigkeit der Resultate etwas darunter gelitten haben. Als saure Vergleichslösungen dienten direkt die ursprünglichen Brucinlösungen ohne jeglichen Zusatz.

Zürich, Chem. Institut der Universität.

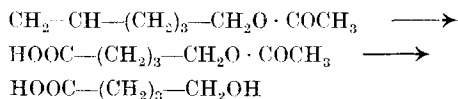
Recherches sur l'oxydation au moyen de l'ozone. Préparation de l'acide ω -oxy-décylque par oxydation ozonique de l'acétate d'undécylényle

par Marcel Mottier.

(26. VIII. 31.)

INTRODUCTION ET BIBLIOGRAPHIE.

La synthèse des ω -oxy-acides dans lesquels le groupe hydroxyle est très éloigné du carboxyle devient de plus en plus difficile au fur et à mesure que la distance séparant ces deux groupes augmente. L'application de l'oxydation ozonique aux éthers-sels (acétates) des alcools non saturés, peut constituer une nouvelle méthode d'obtention de ces oxy-acides. L'oxydation d'un composé non saturé de ce genre, à l'aide de l'ozone, conduira à un oxy-acide acylé qui, par saponification, fournira directement l'oxy-acide correspondant, selon le schéma suivant:



Cette méthode, relativement simple, est intéressante, car certains alcools non saturés se préparent facilement à partir de produits naturels très accessibles.

¹⁾ Helv. 13, 899 (1930).

destilliert unter Vernachlässigung eines grossen Vor- und Nachlaufes. Käufliches Brucin wurde umkrystallisiert und im Vakuum der Wasserstrahlpumpe bei 100° einige Stunden getrocknet. Die Indikatoren waren gleich beschaffen wie die in Alkohol verwendeten. Die Herstellung und Reinigung des als Neutralsalz dienenden Trimethyl-phenyl-ammoniumchlorids ist früher beschrieben worden¹⁾.

Die alkalischen Vergleichslösungen für die Kolorimetrierung wurden hergestellt durch Zugeben eines Tropfens einer starken alkoholischen Lösung von Trimethyl-phenyl-ammoniumhydroxyd. Letztere wurde erhalten durch Schütteln einer Lösung des Chlorids mit Silberoxyd. Beim p-Nitrophenol verblasste diese alkalische Lösung sehr rasch, deshalb wurde die Vergleichslösung immer wieder frisch bereitet. Doch mag die Zuverlässigkeit der Resultate etwas darunter gelitten haben. Als saure Vergleichslösungen dienten direkt die ursprünglichen Brucinlösungen ohne jeglichen Zusatz.

Zürich, Chem. Institut der Universität.

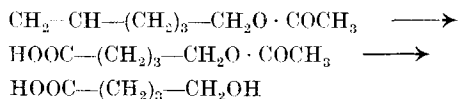
Recherches sur l'oxydation au moyen de l'ozone. Préparation de l'acide ω -oxy-décylque par oxydation ozonique de l'acétate d'undécylényle

par Marcel Mottier.

(26. VIII. 31.)

INTRODUCTION ET BIBLIOGRAPHIE.

La synthèse des ω -oxy-acides dans lesquels le groupe hydroxyle est très éloigné du carboxyle devient de plus en plus difficile au fur et à mesure que la distance séparant ces deux groupes augmente. L'application de l'oxydation ozonique aux éthers-sels (acétates) des alcools non saturés, peut constituer une nouvelle méthode d'obtention de ces oxy-acides. L'oxydation d'un composé non saturé de ce genre, à l'aide de l'ozone, conduira à un oxy-acide acylé qui, par saponification, fournira directement l'oxy-acide correspondant, selon le schéma suivant:



Cette méthode, relativement simple, est intéressante, car certains alcools non saturés se préparent facilement à partir de produits naturels très accessibles.

¹⁾ Helv. 13, 899 (1930).

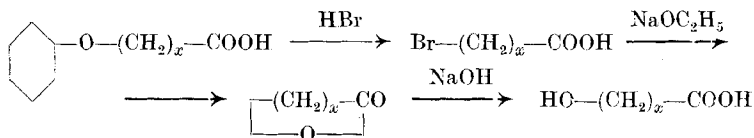
Les ω -oxy-acides ont déjà fait l'objet d'un certain nombre de travaux dont on trouve un résumé dans une publication de *P. Chuit* et *J. Hausser*¹⁾.

Notons simplement ici que certains de ces oxy-acides existent dans la nature soit sous forme d'éthers-sels, soit sous forme de cires résultant de l'association de plusieurs de leurs molécules avec élimination d'eau (étholides de *Bougault* et *Bourdier*), soit encore sous forme de lactones.

Les procédés employés par *P. Chuit* et *J. Hausser* pour l'obtention des ω -oxy-acides furent les suivants:

1. Réduction par le sodium et l'alcool absolu des mono-éthers des acides polyméthylène-dicarboniques.
2. Réduction incomplète des di-éthers des acides polyméthylène-dicarboniques.
3. Oxydation des glycols mono-acétylés.
4. Action du cyanure de potassium ou de l'éther malonique sodé sur les mono-bromhydrines des glycols et transformation des nitriles ou des acides maloniques ainsi obtenus en oxy-acides; ces réactions fournissent naturellement des acides possédant un ou deux atomes de carbone de plus que les glycols originels.
5. Oxydation des mono-bromhydrines des glycols en acides bromés correspondants, suivie d'une saponification; cette méthode donne des rendements médiocres par suite de la formation de produits secondaires.
6. Coupure par l'ozone ou par un autre oxydant approprié des dérivés acétylés d'alcools possédant une double liaison.

D'autres procédés ont été employés par divers auteurs. *C. S. Marvel* et *E. R. Birkhimer* recourent aux réactions suivantes²⁾:



W. H. Lycan et *R. Adams*³⁾ commencent par préparer les esters éthyliques des ω -aldéhydes-acides aliphatiques par ozonation d'esters non saturés et les transforment ensuite en alcools (oxy-acides) par l'hydrogène en présence d'un catalyseur (platine). Ces auteurs ont ainsi fait la synthèse des ω -oxy-acides de 9 à 13 atomes de carbone.

En ce qui concerne l'acétate d'undécylényle, son oxydation ozonique n'a fait l'objet jusqu'ici, à notre connaissance du moins, d'aucun travail. Son oxydation par d'autres agents a été étudiée par *Grün* et *Wirth*⁴⁾ qui ont employé l'acide chromique et le permanganate de potassium en milieu acétique et à chaud. Ils ont obtenu l'acide ω -acétyl-oxy-décyclique avec un rendement de 35—41 % (à partir du produit originel) dans le cas du premier de ces deux oxydants et de

¹⁾ *P. Chuit* et *J. Hausser*, *Helv.* **12**, 463 (1929): les acides-alcools polyméthylène-carboniques de 8 à 21 atomes de carbone.

²⁾ *Am. Soc.* **51**, 260 (1929).

³⁾ *Am. Soc.* **51**, 625 (1929).

⁴⁾ *B.* **55**, 2210 et 2216 (1922).

72 % dans le cas du second. *Grün* et *Wirth* ont également essayé le permanganate de calcium qui leur donna pratiquement les mêmes rendements que le permanganate de potassium.

Le produit brut, obtenu par ces deux auteurs, fut transformé en éther méthylique à partir duquel, après fractionnement sous 10 mm., ils préparèrent l'oxy-acide.

L'acide oxy-décylique a été encore obtenu par *P. Chuit*, *F. Boelsing*, *J. Hausser* et *G. Malet*¹⁾ et *W. H. Lycan* et *R. Adams*²⁾.

PARTIE GÉNÉRALE.

Les ozonations ont été faites soit dans l'acide acétique, soit dans le tétrachlorure de carbone, ce dernier dissolvant présentant l'avantage de permettre le travail en dessous de 0° et de pouvoir hydrolyser l'ozonide en milieu neutre.

Nous avons constaté que lorsqu'on soumet le produit ozoné, préalablement débarrassé de son dissolvant par distillation au vide, à une hydrolyse alcaline (NaOH à 20 %, temp. ord.), l'ozonide se décompose presque instantanément en donnant lieu à un assez fort dégagement gazeux présentant l'odeur d'aldéhyde formique. Nous avons pu nous rendre compte que l'on obtient ainsi presque uniquement des produits aldéhydiques, plus ou moins condensés (aldols et résines), le rendement en oxy-acide ne dépassant pas 10 %.

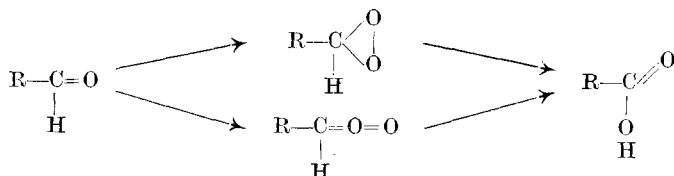
Le traitement par un alcali permet de « bloquer » en quelque sorte l'hydrolyse au stade aldéhyde et produits de condensation de celui-ci. Ces derniers corps ne peuvent en effet donner de l'oxy-acide par oxydation.

En étudiant l'hydrolyse acide (par l'acide acétique) et l'hydrolyse aqueuse de l'ozonide, nous avons pu mettre en évidence l'importance de la durée et de la température de l'hydrolyse et de la présence de l'air (comme oxydant). Les deux premiers facteurs convenablement choisis, le troisième ne nécessitant que le travail en récipients ouverts, on obtient des rendements en oxy-acide de l'ordre de 75 à 80 %. Il faut encore ajouter que ces chiffres sont calculés sur la base d'un produit contenant une assez forte proportion d'étholides transformables en oxy-acide par saponification; il s'agit donc de rendements minima.

Nous avons noté aussi l'action favorable exercée par l'eau oxygénée, action due sans doute à la formation de peroxydes d'aldéhydes dont la transposition ultérieure fournit l'acide cherché suivant l'un ou l'autre des schémas:

¹⁾ Helv. **9**, 1078 (1926).

²⁾ *W. H. Lycan* et *R. Adams*, loc. cit.



En résumé, nous avons constaté au cours de nos recherches que l'ozonide de l'acétate d'undécylényle est scindé par l'hydrolyse en donnant principalement l'oxy-aldéhyde correspondant, ce qui concorde entièrement avec ce que l'on sait de l'action de l'ozone sur les doubles liaisons éthyléniques.

L'oxy-aldéhyde (en réalité un mélange de cet aldéhyde et de son dérivé acétylé, le groupe acétylé ne résistant pas complètement à l'hydrolyse) peut être transformé quantitativement ou presque en oxy-acide et ce, pourvu que la durée, le milieu et la température de l'hydrolyse soient convenablement choisis et que celle-ci se fasse en présence d'air agissant comme oxydant.

Pour compléter notre recherche, nous avons également déterminé dans un essai spécial, le rendement d'ozonation¹⁾. Ce dernier, comme c'est généralement le cas lors de la fixation de l'ozone sur une double liaison, a atteint une valeur assez élevée (74% environ).

PARTIE EXPÉRIMENTALE ²⁾.

1. Appareils et dosage de l'ozone:

L'ozone est obtenu dans une batterie de 8 effluveurs de *Berthelot*. L'oxygène provenant d'une bombe, desséché sur de l'acide sulfurique concentré, passe dans un anémomètre gradué en litres par heure. Un manomètre permet de vérifier que la mesure du débit se fait bien à la pression atmosphérique. Ensuite, le gaz traverse des tubes desséchants, puis se rend aux effluveurs et de là dans les divers appareils où il sera utilisé.

Le dosage de l'ozone se fait selon les données de *Treadwell*, par absorption dans une solution neutre d'iode de potassium que l'on acidifie ensuite (acide sulfurique dilué) avant titrage par une solution 0.1-n. de thiosulfate de sodium.

2. Constantes physiques des produits étudiés:

Chuit et ses collaborateurs donnent les constantes suivantes pour l'acétate d'undécylényle:

$$D_{15} = 0,8858; \text{ p. d'éb.}_{7 \text{ mm}} = 125-127^{\circ}$$

Pour l'acide *ω*-oxy-décylrique, ils indiquent un point de fusion de 75,5—76,5°. Pour le même acide, *Lycan* et *Adams* ont déterminé un p. de f. de 75—76° corr.

L'acétate d'undécylényle que nous avons utilisé pour nos recherches possédait les constantes physiques suivantes:

$$\left. \begin{array}{l} n_D^{20} = 1,43890 \\ D_{20} = 0,8808 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{R. M. (trouvée)} = 63 \\ \text{R. M. (calculée)} = 63,2 \end{array}$$

$$\text{P. d'éb.}_{2 \text{ mm}} = 97^{\circ}-99^{\circ} (98^{\circ}) \quad \text{p. d'éb.}_{4,5 \text{ mm}} = 116^{\circ}-117^{\circ}$$

$$\text{p. d'éb.}_{9 \text{ mm}} = 128^{\circ}-130^{\circ} (129^{\circ})$$

¹⁾ *Briner, Patry, de Luserna, Helv. 7, 72 (1924).*

²⁾ Se reporter pour des détails plus complets à la thèse de M. *Mottier*: Recherches sur l'oxydation au moyen de l'ozone, thèse n° 901, Université de Genève (1931).

3. Essais d'ozonation et hydrolyses:

Comme nous l'avons dit plus haut, nous avons étudié 3 modes de coupure de l'ozonide; l'hydrolyse en milieu alcalin, l'hydrolyse en milieu acide et l'hydrolyse en milieu neutre.

Hydrolyse alcaline.

Méthode de travail: Pour la plupart de nos essais, nous avons procédé comme suit: 5 gr. acétate d'undécylényle sont dissous dans 50 cm³ d'acide acétique (à 6 ou 20% d'eau selon les cas) et traités à 0° environ par un courant d'oxygène ozonisé (débit 10 l/h.; conc. en O₃ de 3 ou 9%) jusqu'à saturation. On distille le dissolvant au vide, refroidit à 0° et traite, toujours en maintenant dans la glace, par un excès de soude caustique à 20%. Il se forme deux couches: une couche huileuse A et une couche aqueuse B.

Traitement de A: L'huile se transforme quantitativement en composé bisulfitique. Ce dernier, recristallisé plusieurs fois de l'alcool, se décomposant à 153° env., a été soumis à une analyse qui semble montrer que ce produit doit être très probablement un mélange du composé bisulfitique de l'aldéhyde ω -oxy-décylque et des composés bisulfitiques d'aldols résultant de la condensation de deux ou plusieurs molécules de cet aldéhyde sous l'influence de l'alcali. Voici les résultats de cette analyse:

Bisulfitique de l'aldéhyde oxy-décylque

C ₁₀ H ₂₁ O ₅ SNa	Calc.	C 43.44	H 7.66	S 11.65	Na 8.33%
	Trouvé ..	45.27	.. 7.28	.. 10.14	.. 6.78%

Bisulfitique de l'aldol résultant de la condensation de 2 mol. d'aldéhyde oxy-décylque

C ₂₀ H ₄₁ O ₇ SNa	Calc.	C 53.52	H 9.22	S 7.15	Na 5.13%
--	-------	---------	--------	--------	----------

Par décomposition du composé bisulfitique par l'acide sulfurique dilué, nous avons séparé un produit dont la semicarbazone fond après plusieurs recristallisations dans le mélange méthanol-eau à 71—72°. Son azote fut dosé:

3,050 mg. subst. ont donné 0,267 cm³ N₂ (22°,5 et 761 mm)

Semicarbazone de l'aldéhyde ω -oxydécylque

Calculé N	18.33%
Trouvé ..	10.13%

Semicarbazone de l'aldol résultant de la condensation de 2 mol. d'oxy-aldéhyde

Calculé N	10.47%
-----------	--------

Ce résultat semble confirmer la présence d'aldol dans le composé bisulfitique.

Traitement de B: Par acidification à 0° par l'acide chlorhydrique, on isole de cette couche l'oxy-acide que l'on sépare par filtration, lave à l'eau glacée et sèche dans un dessiccateur à vide pour la pesée. Le produit brut, ainsi obtenu, renferme toujours des étholides¹⁾. Pour obtenir l'acide oxy-décylque pur, il faut le recristalliser par dissolution dans de l'eau tiède à 25°. Nous avons préparé ainsi un acide fondant entre 74,5 et 75°,5 dont nous avons fait l'analyse; un acide un peu moins pur (p. de f. 70—73°) a été également analysé; voici les résultats:

Produit de p. de f. 70°—73°.

4,622 mg. subst.	ont donné 10,885 mg. CO ₂ et 4,36 mg. H ₂ O
5,021 mg. subst.	ont donné 11,850 mg. CO ₂ et 4,78 mg. H ₂ O

Produit de p. de f. 74°5—75°5.

4,870 mg subst.	ont donné 11,390 mg. CO ₂ et 4,42 mg. H ₂ O
-----------------	---

C ₁₀ H ₂₀ O ₃	Calculé C 63.77	H 10.72%
Produit p. de f. 70—73°	Trouvé .. 64.27; 64.37	.. 10.57; 10.66%
Produit p. de f. 74°5—75°5	Trouvé .. 63.78	.. 11.19%

¹⁾ Pour le traitement et la séparation des étholides, voir thèse *Mottier*.

Analyse volumétrique du produit de p. de f. 74°,5—75°,5

Le titrage a été fait dans de l'alcool ordinaire préalablement neutralisé.

0.1983 gr. subst. a été neutralisé par 10.49 cm³ NaOH 0.1-n.

Calculé pour C₁₀H₂₀O₃ 10.54 cm³.

Rendements en oxy-acide: Le tableau suivant donne quelques indications moyennes:

Première série.

Milieu hydro-acétique à 6% d'eau.

	concentration en O ₃ 3%	concentration en O ₃ 9%
Rendement en oxy-acide	2—3%	7—10%

Deuxième série.

Milieu hydro-acétique à 20% d'eau.

	concentration en O ₃ 3%	concentration en O ₃ 9%
Rendement en oxy-acide	7—10%	7—10%

En résumé, nous voyons que le rendement en oxy-acide est de l'ordre de 10 % (rendement maximum), lorsque l'on pratique une hydrolyse alcaline.

*Brevet de Harries*¹⁾: Cet auteur revendique un procédé d'obtention d'acides gras par ozonation d'hydrocarbures en présence d'alcalis. Nous avons fait un essai d'orientation en ozonant une solution d'alcool undécylénique dans le tétrachlorure de carbone en présence de potasse caustique aqueuse à 20 %. Il se forme dans ces conditions un peu d'oxy-acide qui se dissout dans l'alcali; les rendements ne dépassent cependant pas 10 %.

Hydrolyse acide.

Ayant constaté que l'hydrolyse alcaline, qui est excessivement rapide, nous donnait principalement des produits aldéhydiques plus ou moins condensés, nous avons supposé qu'une hydrolyse plus lente pourrait peut-être nous donner de meilleurs rendements en oxy-acide, soit par suite de l'oxydation de l'aldéhyde formé, au contact de l'air, soit par sa transformation en peroxyde (sous l'influence de l'eau oxygénée qui existe toujours dans la solution), dont la transposition ultérieure fournirait l'acide cherché.

Hydrolyse acide à la température ordinaire: Le dissolvant sert en même temps d'agent d'hydrolyse; voici les conditions communes des divers essais:

¹⁾ D.R.P. 324 663, *Harries, Koetschau et Albrecht*, Frdl. 12, 157.

1. *Ozonation.*

Acétate d'undécylényle = 10 gr.

Dissolvant = 100 cm³ de CH₃COOH à 80%.

Température = 0° environ.

Débit d'oxygène: 10 l/h.

Concentration en ozone = 3% environ.

2. *Hydrolyse.*

Température = température ordinaire, c'est-à-dire environ 20°.

Durée = en moyenne trois semaines.

Pas d'agitation.

Travail en erlenmeyers non bouchés.

Séparation de l'oxy-acide brut: L'hydrolyse étant considérée comme terminée, on filtre éventuellement le liquide (précipités dus à certains oxydants) et chasse l'acide acétique sous pression réduite. On reprend par la soude caustique et continue comme dans le cas de l'hydrolyse alcaline. Des essais ont montré que les précipités minéraux dus aux agents d'oxydation utilisés ne renfermaient pratiquement pas d'oxy-acide et qu'ils pouvaient être laissés de côté. L'acide *ω*-oxy-décylque brut a été généralement titré à l'aide de soude, en présence de phénolphthaléine.

Voici quelques résultats:

Essai n°	Durée hydrolyse	Oxydant	Rendement en oxy-acide	P. de f. de l'oxy-acide brut
32	25 j.	—	35%	61—72°
33	42 j.	—	60,9	58—68°
26	26 j.	3 gr. KMnO ₄	32,7	61—71°
28	20 j.	3,7 „ CrO ₃ 85%	25,9	61—70°
25	25 j.	1,4 „ perhydrol	57,5	61—66°
24	21 j.	2,8 „ „	65,4	62—70°
41	23 j.	5,3 „ „	71	—

A noter l'influence de l'eau oxygénée.

Hydrolyse acide à la température de 50°: Pour obtenir un meilleur rendement et une durée d'hydrolyse plus courte, nous avons essayé d'élever la température et avons fait un essai à 50° (sans oxydant). Le rendement en oxy-acide n'a été que de 15% environ.

Hydrolyse acide à la température de 95—100°: A part la température à laquelle on effectue l'hydrolyse, la méthode de travail est la même que précédemment. Les ozonations ont été faites dans les conditions usuelles sur 10 gr. d'acétate d'undécylényle dissous dans 100 cm³ d'acide acétique à 80%. Débit de l'oxygène: 10 l/h. Hydrolyse en capsule, au bain-marie bouillant; au fur et à mesure de l'évaporation, le liquide est remplacé par de l'eau distillée.

Voici les résultats des essais sous la pression atmosphérique:

N° de l'essai	20	46	51	50	21	53	54
Température de l'ozonation . .	0°	0°	0°	0°	0°	0°	20°
Concentration en ozone . . .	3%	3%	3%	3%	9%	9%	3%
Durée de l'ozonation	5½ h.	4½ h.	4 h.	4 h.	3½ h.	2¼ h.	4 h.
Durée de l'hydrolyse	50 h.	15 h.	10 h.	5 h.	50 h.	15 h.	15 h.
Poids du produit brut	6 gr.	6,6 gr.	6,8 gr.	5,7 gr.	6,3 gr.	6,75 gr.	6,9 gr.
Rendement en oxy-acide . .	67,6%	74,4%	76,7%	64,3%	71%	76,1%	77,8%
P. de f.	55°-66°	67°-71°	65°-71°	64°-71°	60°-68°	66°-71°	62°-69°
Titre de l'oxy-acide	84,9%	90,8%	87,1%	83,5%	85,6%	90%	90,8%

Hydrolyse acide sous pression:

Les essais ont été faits dans des bouteilles spéciales, de 500 cm³, pouvant résister à la pression.

Nous avons procédé ainsi: une certaine quantité de la solution ozonisée était introduite dans une de ces bouteilles; on ajoutait un volume égal d'eau distillée, fermait la bouteille et la mettait dans un bain-marie que l'on chauffait ensuite, graduellement, à la température voulue.

Ozonation.

Acétate d'undécylényle = 10 gr.

Dissolvant = 100 cm³ CH₃COOH à 80%.

Température = 0° environ.

Débit d'oxygène = 10 l/h.

Concentration en ozone = 3% environ.

Durée de l'ozonation = 4¹/₄ h.

Hydrolyse.

a) Sans oxydant.

La moitié de la solution ozonisée, soit 55 cm³ environ, additionnée d'un volume égal d'eau distillée, a été portée au bain-marie. La température a été graduellement élevée pour atteindre 95° environ. Rester 8 heures à cette température, puis arrêter le chauffage et laisser refroidir lentement. Ouvrir la bouteille. Distiller le dissolvant sous 15 mm. environ et procéder ensuite comme d'habitude. Présence d'une couche huileuse assez importante.

Poids du produit brut obtenu	= 2,14 gr.
P. de f.	» » » = 68°—72°
Rendement en oxy-acide	= 48,4%
Titre de l'oxy-acide	= 88,5%

b) Avec oxydant.

L'autre moitié de la solution ozonisée, additionnée d'un volume égal d'eau distillée et de 2 cm³ de perhydrol à 30%, a été portée au bain-marie. La température a été graduellement élevée, pour atteindre 50°. Rester 4 heures à 50° puis monter à 80°—85° et rester 5 heures à cette température, sans dépasser 85°. Procéder ensuite comme dans l'essai fait sans oxydant. Très peu d'huile.

Poids du produit brut obtenu	= 3,63 gr.
P. de f.	» » » = 69°—71°.
Rendement en oxy-acide	= 81,8%.
Titre de l'oxy-acide	= 77,4%.

Remarques. — 1. L'action de l'eau oxygénée est très marquée.

2. L'essai effectué sans eau oxygénée donne un rendement de 48,4% alors que des essais effectués à l'air libre et de durée égale permettent d'obtenir des rendements de l'ordre de 75%.

Hydrolyse aqueuse.

Nous n'avons procédé qu'à quelques essais; 10 gr. d'acétate d'undécylényle sont dissous dans 100 cm³ de tétrachlorure de carbone et ozonisés à —10° (débit de l'oxygène: 10 l/h.). Hydrolyse par addition d'eau à la température de 95—100°. Séparation de l'oxy-acide comme d'habitude.

Voici les résultats:

N° de l'essai	52	19
Concentration en ozone	3 ⁰ / ₀	9 ⁰ / ₀
Durée de l'ozonation	4 h.	3½ h.
Durée de l'hydrolyse	15 h.	50 h.
Poids du produit brut	6,6 gr.	5,63 gr.
Rendement en oxy-acide	74,4 ⁰ / ₀	63,5 ⁰ / ₀
P. de f.	65 ⁰ —71 ⁰	51 ⁰ —62 ⁰
Titre de l'oxy-acide	87,1 ⁰ / ₀	79 ⁰ / ₀

L'hydrolyse aqueuse donne sensiblement les mêmes rendements que l'hydrolyse acide.

Rendement d'ozonation: A titre indicatif, nous avons déterminé ce chiffre au cours d'un de nos essais en solution de tétrachlorure de carbone. Avec une concentration en ozone de 3,5 % et à —10°, ce rendement s'est élevé à 74,3 %.

RÉSUMÉ, CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES ET CONCLUSIONS.

Il nous semble pouvoir dire, d'après tout ce qui précède, que la marche de la réaction est la suivante:

1. Ozonation.

Acétate d'undécylényle + O₃ → ozonide + un peu de peroxydes.

2. Hydrolyse acide ou aqueuse.

Ozonide + peroxydes → ω-acétyl-oxy-aldéhyde + un peu
d'ω-acétyl-oxy-acide

ω-acétyl-oxy-aldéhyde + air → ω-acétyl-oxy-acide.

En d'autres termes la coupure de l'ozonide s'effectue de telle sorte qu'il y a d'abord formation de l'oxy-aldéhyde avec accessoirement un peu d'oxy-acide provenant sans doute de la transposition de peroxydes. L'oxy-aldéhyde, au contact de l'air, s'oxyde ensuite en donnant l'oxy-acide.

Cette façon de voir nous semble démontrée par les faits suivants:

1. L'hydrolyse alcaline, dont nous avons vu la rapidité, pratiquée sur un ozonide fraîchement préparé, ne donne qu'environ 10 % d'oxy-acide, le reste étant formé de produits aldéhydiques plus ou moins condensés.

2. Une hydrolyse acide de courte durée, 10 heures, à une température moyenne de 50°, ne donne que 15 % d'oxy-acide, le reste étant constitué par une huile dont nous savons qu'elle est formée de composés aldéhydiques.

3. Une hydrolyse acide de courte durée: 5 heures, à 95°—100°, ne donne que 64,3 % d'oxy-acide (présence d'une certaine quantité

d'huile), alors qu'en maintenant cette température et en poussant la durée à 10 heures, on arrive à supprimer la présence de l'huile et à obtenir 76,7 % d'oxy-acide.

4. Une hydrolyse acide sous pression (sans oxydant) donc en présence d'une quantité limitée d'air, ne donne que 48,4 % d'oxy-acide, alors que la température et la durée sont à peu de chose près les mêmes que celles d'une hydrolyse acide faite à l'air libre et ayant donné un rendement de 76,7 %.

5. Une hydrolyse acide à la température ordinaire (20° environ), et ayant duré trois semaines, donne en moyenne 45 % d'oxy-acide, alors qu'une hydrolyse faite dans les mêmes conditions, mais ayant duré six semaines, en fournit 61 %.

6. L'addition d'eau oxygénée permet, en général, d'augmenter les rendements dans d'assez fortes proportions, alors qu'aucun des autres oxydants que nous avons employés ne donne lieu à ce phénomène. C'est ce qui nous fait admettre la présence de l'oxy-aldéhyde avec lequel l'eau oxygénée réagit pour former un ou des peroxydes qui se transposent ultérieurement en oxy-acide.

7. Le meilleur rendement obtenu est de 81,8 % à l'aide d'une hydrolyse sous pression en présence d'eau oxygénée. On obtient cependant de bons rendements soit par l'hydrolyse acide, soit par l'hydrolyse aqueuse à 95—100° faites à l'air sans addition d'oxydants; nous avons observé des rendements de 76—78 % dans ces conditions.

8. Le rendement d'ozonation déterminé au cours d'un essai a atteint 74,3 %.

9. Au point de vue pratique, nous proposons la méthode de travail suivante:

Une partie d'acétate d'undécylényle est dissoute dans 10 parties de tétrachlorure de carbone et soumise à un courant d'oxygène ozonisé (concentration en ozone = 3 %), à -10° environ, jusqu'à ce que la réaction avec la solution de brome dans l'acide acétique soit négative. La solution ozonisée est alors transvasée dans un appareil approprié; on lui ajoute une égale quantité d'eau et porte à 95°—100°. On récupère le tétrachlorure de carbone et rajoute de l'eau de temps en temps, pour remplacer le liquide évaporé. L'hydrolyse doit être faite à l'air libre. Elle est terminée lorsqu'une prise de l'huile surnageant la solution est entièrement soluble dans la soude caustique. A ce moment, on concentre fortement, laisse refroidir et extrait à l'éther. La solution étherée est séchée sur du sulfate de sodium, l'éther distillé et le résidu transformé en éther méthylique¹⁾ que l'on rectifie soigneusement.

¹⁾ Grün et Wirth, loc. cit.

*Remarques*¹⁾. — Il doit, sans doute, être possible de diminuer la quantité de dissolvant. Nous n'avons pas fait d'essais dans ce sens.

L'ozonation peut également être faite à la température ordinaire, mais il vaut mieux, dans ce cas, recouvrir le tétrachlorure de carbone d'une couche d'eau destinée à en ralentir l'entraînement.

Travaillant avec de petites quantités de produit, nous ne pouvions songer à passer par l'éther méthylique de l'oxy-acide, dont le fractionnement aurait certainement entraîné des pertes non négligeables. Nous passions par son sel de sodium d'où nous le libérions par l'acide chlorhydrique. Cette façon de procéder présentait cependant l'inconvénient de donner un oxy-acide contenant une certaine proportion d'étholides. Les résultats obtenus étaient néanmoins suffisamment comparatifs.

Qu'il me soit permis d'exprimer ici tous mes remerciements à M. le Professeur *E. Briner*, Directeur du Laboratoire de Chimie technique de l'Université de Genève, ainsi qu'à son Chef de travaux, M. le Dr. *H. Paillard*, pour les utiles conseils qu'ils ont bien voulu me donner au cours de ces recherches.

Laboratoire de Chimie technique et théorique de
l'Université de Genève, juillet 1931.

Polyterpene und Polyterpenoide LV²⁾. Zur Kenntnis der Alantolactone

von **L. Ruzicka** und **P. Pieth**.

(2. IX. 31.)

In einer vorhergehenden Abhandlung³⁾ konnte gezeigt werden, dass das Alantolacton und das Iso-alantolacton das gleiche bei 140—141° schmelzende Tetrahydro lacton von $[\alpha]_D = \text{etwa} + 15^\circ$ geben. Gestützt 1. auf die Bildung von 1-Methyl-7-äthyl-naphtalin bei der Dehydrierung der Alantolactone, das in analoger Weise auch ausgehend vom Desoxy-tetrahydro-santonin⁴⁾ (II) und dem Hexahydro-santonin⁵⁾ gewonnen werden konnte, 2. auf die Keto-säure $C_{10}H_{16}O_3$ (vermutliche Formel XII), die bei der Oxydation

¹⁾ Notre thèse indique l'acide acétique; néanmoins nous estimons préférable l'hydrolyse en milieu neutre car on risque moins de désacétyler le groupe OH bloqué; on évite ainsi des phénomènes de condensation (étholides).

²⁾ Wir fassen die Nummern der Abhandlungen über „Höhere Terpenverbindungen“ (L. Mitteilung siehe *Helv.* **14**, 645 (1931) und „Polyterpenoide“ (IV. Mitteilung siehe *Helv.* **14**, 811 (1931)) zusammen und zählen mit LV unter dem gemeinsamen Sammel-titel weiter.

³⁾ *Helv.* **14**, 397 (1931).

⁴⁾ *Clemo* und *Haworth*, *Soc.* **1930**, 2579.

⁵⁾ *Helv.* **13**, 1117 (1930).

*Remarques*¹⁾. — Il doit, sans doute, être possible de diminuer la quantité de dissolvant. Nous n'avons pas fait d'essais dans ce sens.

L'ozonation peut également être faite à la température ordinaire, mais il vaut mieux, dans ce cas, recouvrir le tétrachlorure de carbone d'une couche d'eau destinée à en ralentir l'entraînement.

Travaillant avec de petites quantités de produit, nous ne pouvions songer à passer par l'éther méthylique de l'oxy-acide, dont le fractionnement aurait certainement entraîné des pertes non négligeables. Nous passions par son sel de sodium d'où nous le libérions par l'acide chlorhydrique. Cette façon de procéder présentait cependant l'inconvénient de donner un oxy-acide contenant une certaine proportion d'étholides. Les résultats obtenus étaient néanmoins suffisamment comparatifs.

Qu'il me soit permis d'exprimer ici tous mes remerciements à M. le Professeur *E. Briner*, Directeur du Laboratoire de Chimie technique de l'Université de Genève, ainsi qu'à son Chef de travaux, M. le Dr. *H. Paillard*, pour les utiles conseils qu'ils ont bien voulu me donner au cours de ces recherches.

Laboratoire de Chimie technique et théorique de
l'Université de Genève, juillet 1931.

Polyterpene und Polyterpenoide LV²⁾. Zur Kenntnis der Alantolactone

von **L. Ruzicka** und **P. Pieth**.

(2. IX. 31.)

In einer vorhergehenden Abhandlung³⁾ konnte gezeigt werden, dass das Alantolacton und das Iso-alantolacton das gleiche bei 140—141° schmelzende Tetrahydro lacton von $[\alpha]_D = \text{etwa} + 15^\circ$ geben. Gestützt 1. auf die Bildung von 1-Methyl-7-äthyl-naphtalin bei der Dehydrierung der Alantolactone, das in analoger Weise auch ausgehend vom Desoxy-tetrahydro-santonin⁴⁾ (II) und dem Hexahydro-santonin⁵⁾ gewonnen werden konnte, 2. auf die Keto-säure $C_{10}H_{16}O_3$ (vermutliche Formel XII), die bei der Oxydation

¹⁾ Notre thèse indique l'acide acétique; néanmoins nous estimons préférable l'hydrolyse en milieu neutre car on risque moins de désacétyle le groupe OH bloqué; on évite ainsi des phénomènes de condensation (étholides).

²⁾ Wir fassen die Nummern der Abhandlungen über „Höhere Terpenverbindungen“ (L. Mitteilung siehe *Helv.* **14**, 645 (1931) und „Polyterpenoide“ (IV. Mitteilung siehe *Helv.* **14**, 811 (1931)) zusammen und zählen mit LV unter dem gemeinsamen Sammel-titel weiter.

³⁾ *Helv.* **14**, 397 (1931).

⁴⁾ *Clemo* und *Haworth*, *Soc.* **1930**, 2579.

⁵⁾ *Helv.* **13**, 1117 (1930).

des Alantolactons mit Ozon und Kaliumpermanganat erhalten wurde, und 3. auf die Angabe von *Clemo* und *Haworth*, dass das Tetrahydro-desoxy-santonin bei 140–141° schmelze, zogen wir die Schlussfolgerung, dass das Tetrahydro-desoxy-santonin und das Tetrahydro-alantolacton identisch seien. Aber schon gelegentlich der Korrektur unserer Abhandlung konnten wir in einer Anmerkung, die inzwischen auch von *Wedekind* und *Tettweiler* gemachte Beobachtung mitteilen, dass reines Tetrahydro-desoxy-santonin 10° höher schmilzt, so dass also, falls die beiden Verbindungen wirklich strukturidentisch wären, dieselben sich doch durch Stereoisomerie unterscheiden müssten. Wir haben nun gefunden, dass die spezifische Drehung des Tetrahydro-desoxy-santonins bei + 32° liegt, und da auch der Mischschmelzpunkt beider Tetrahydro-lactone eine starke Depression anzeigt, so musste die Frage des Kohlenstoffgerüsts der Alantolactone einer erneuten Prüfung unterzogen werden.

Zunächst war aber noch eine andere Schwierigkeit zu überwinden, nämlich die einer zuverlässigen Reindarstellung der im Alantöl enthaltenen Lactone in grösserer Menge. *K. F. W. Hansen*¹⁾ benützt für diesen Zweck die bekannten Ammoniaklagerungsprodukte der Alantolactone, indem er das Gemisch derselben durch Auskochen mit Essigester und Aceton trennt, wobei die Verbindung aus Iso-alantolacton ungelöst zurückbleibt. *Hansen* regeneriert die Lactone durch Erhitzen der Additionsverbindungen auf 210° bzw. 240°. Wir haben diese Versuche wiederholt und machten dabei die Beobachtung, dass bei einer solchen Behandlung nur ein sehr kleiner Teil der erhitzten Ammoniakverbindung ein destillierbares Lacton gibt, während die Hauptmenge verharzt. Wir können die Feststellung von *Hansen*²⁾, dass die Anlagerungsverbindungen entgegen den älteren Literaturangaben nicht aus je 1 Mol NH₃ und Lacton, sondern aus 1 Mol NH₃ und 2 Mol Lacton bestehen, wenigstens für die Verbindung aus Iso-alantolacton³⁾ bestätigen. Diese Verbindung kommt also wahrscheinlich dadurch zustande, dass sich Ammoniak an die β -Stellung der der Carbinolgruppe benachbarten Doppelbindung zweier Molekel Lacton anlagert. Es scheint uns daher unsicher zu sein, ob die bei hoher Temperatur regenerierten Lactone noch die gleiche Lagerung der Doppelbindung aufweisen wie die ursprünglich vorhandenen. Ein Beweis dafür müsste erst noch erbracht werden durch einen genauen Vergleich, wozu der Schmelzpunkt allein nicht als genügend betrachtet werden kann.

¹⁾ B. 64, 67 (1931).

²⁾ B. 64, 67, Anm. 5 (1931).

³⁾ Die Ammoniakverbindung des Alantolactons scheint uns noch nicht in reiner Form bekannt zu sein.

Vorläufig ist die fraktionierte Krystallisation des Lactongemisches als die einzige sicher zuverlässige Trennungsmethode zu betrachten. Nach einer im experimentellen Teil genauer beschriebenen Arbeitsweise ist es uns gelungen, so nicht nur Alanto- und Iso-alantolacton voneinander in guter Ausbeute, wenn auch in sehr langwieriger Arbeit, zu trennen, sondern auch das Dihydro-iso-alantolacton rein abzuscheiden, das auch *Hansen* neben den Ammoniakverbindungen der anderen beiden Lactone erhalten hatte. Die Anwesenheit einer Dihydroverbindung im Lactongemische hatten wir auf Grund eines Ozonidspaltproduktes (Ketolacton $C_{14}H_{20}O_3$, vgl. unten Formel IV) übrigens schon vermutet¹⁾.

Das gleiche Dihydro-iso-alantolacton hatte schon *Sprinz*²⁾ durch Reduktion des Iso-alantolactons mit Natriumamalgam hergestellt. Wir haben es nun durch Reduktion des Natriumsalzes der Iso-alantolsäure (erhalten durch Aufspaltung des Iso-alantolactons mit Natriumhydroxyd) mit Natrium und Alkohol gewonnen. Das so hergestellte Produkt war nicht nur nach Schmelzpunkt und Mischprobe, sondern auch nach der optischen Drehung mit dem Dihydro-lacton aus dem Roh-helenin vollständig identisch.

Dieses Dihydro-iso-alantolacton benutzen wir nun zu einer weiteren Aufklärung des Kohlenstoffgerüsts der Alantolactone. Bei der Ozonisation entstand daraus in guter Ausbeute das eben erwähnte, früher von uns aus dem Lactongemisch erhaltene Ketolacton $C_{14}H_{20}O_3$ vom Smp. 198—199°³⁾, das inzwischen auch *Hansen* aus Dihydro-iso-alantolacton gewonnen hatte⁴⁾. *Hansen* reduzierte das Lacton nach *Clemmensen* und dehydrierte die nicht weiter untersuchten Reaktionsprodukte mit Selen. Er erhielt dabei ein bei 69—70° schmelzendes Pikrat, das ohne Analyse oder Mischschmelzpunkt als β -Äthyl-naphtalin-pikrat bezeichnet wird. Wir waren gleichzeitig mit dieser Reaktion beschäftigt und haben sie etwas genauer aufgeklärt, denn es erscheint uns unangebracht, dass man eine hypothetische Formel dadurch zu beweisen versucht, indem man einem ungenügend charakterisierten Umwandlungsprodukt einfach die aus der angenommenen Formel abgeleitete Konstitution erteilt.

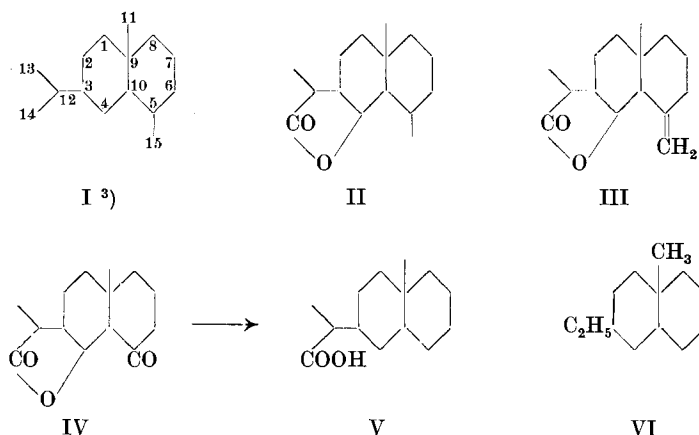
Bei der Reduktion des Ketolactons 198—199° nach *Clemmensen* entsteht nämlich ein saures und ein neutrales Produkt. Ersteres ist eine Monocarbonsäure $C_{14}H_{24}O_2$, deren Entstehung auf Reduktion der Ketogruppe und eine reduktive Spaltung des Lactonringes zurückgeführt werden kann. Das neutrale Reduktionsprodukt war

¹⁾ Helv. **14**, 401 (1931).

²⁾ B. **34**, 775 (1901); Arch. Pharm. **239**, 201 (1901).

³⁾ Wir halten diesen Schmelzpunkt gegenüber dem früher von uns angegebenen von 203—205° als richtiger. Der Schmelzpunkt hängt sehr von der Geschwindigkeit der Temperatursteigerung ab. ⁴⁾ B. **64**, 1904 (1931).

ein Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{24}$, der sich aus der Monocarbonsäure durch Kohlendioxydabspaltung ableitet. Dieser Kohlenwasserstoff erwies sich nun als identisch mit dem von *Ruzicka*, *Koolhaas* und *Wind*¹⁾ aus Selenen gewonnenen 3-Äthyl-9-methyl-cis-dekalin (VI). Der Schmelzpunkt und der Mischschmelzpunkt beider Präparate lag bei -112° , auch Dichte und Lichtbrechung stimmten überein und nur in der optischen Drehung unterscheiden sich beide um einen geringen Betrag. Durch Dehydrierung dieses Kohlenwasserstoffs wird natürlich β -Äthyl-naphtalin gebildet, das wir durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt des Pikrats identifiziert haben. Dessen Schmelzpunkt liegt übrigens bei $75-76^{\circ}$, wie kürzlich auch von *G. Lévy* angegeben wurde. Entsprechend einer gleichzeitig mitgeteilten²⁾ Untersuchung liegt also den Alanto-lactonen der cis-Dekalinring zu Grunde.



Durch den Nachweis des 1-Methyl-7-äthyl-naphtalins und des 3-Äthyl-9-methyl-dekalins ist nun die Lage von 14 C-Atomen des Kohlenstoffgerüsts der Alantolactone sichergestellt. Unsicher bleibt noch der Bindungsort der Carbonylgruppe, der vorläufig als Arbeits-hypothese im Sinne des Eudesmolgerüsts an der Stelle 14 (siehe Formel I) angenommen werden kann. Unter dieser Voraussetzung erscheint das Kohlenstoffgerüst unserer vorläufigen Formel des Dihydro-iso-alantolactons (l. c. S. 401 und hier III) als bewiesen. Eine weitere Stütze dafür sowie auch für den Bindungsort der Hydroxylgruppe des Lactonringes bildet die von *Ruzicka* und *van Melsen* erhaltene, oben erwähnte Ketosäure $C_{10}H_{16}O_3$, für welche die Formel XII wahrscheinlich ist. Dem Ketolacton kommt die auch schon früher angenommene Formel IV und der, bei der Re-

¹⁾ Helv. **14**, 1175 (1931).

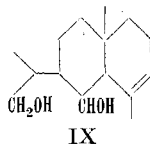
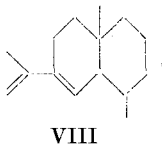
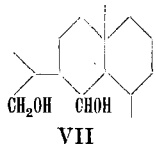
²⁾ Helv. **14**, 1171 (1931).

³⁾ Wegen der Numerierung vgl. Helv. **5**, 929 (1922).

duktion nach *Clemmensen* entstehenden, Monocarbonsäure die Formel V zu.

Hansen hat kürzlich das aus Tetrahydro-alantolacton zugängliche Glykol (VII) — das wir früher durch Reduktion des Tetrahydro-lactons mit Natrium und Alkohol erhielten und das *Hansen* jetzt durch Übertragung der gleichen Reduktionsmethode auf den Methyl-ester der Tetrahydro-alantolsäure gewann — mit Jodwasserstoff und Phosphor reduziert und das dabei entstehende, mit Wasserdampf flüchtige Produkt mit Selen dehydriert. Er erhielt aus dem Dehydrierungsprodukt ein bei 90° schmelzendes Pikrat und ein Styphnat vom Smp. 117—118°, die er ohne die Ausführung einer Mischprobe anzugeben, als Derivate des Eudalins ($C_{14}H_{16}$) bezeichnet, wodurch die Lage der Carbonylgruppe nach Formel II eine weitere Stütze erhalten würde. Wir haben nun diesen Versuch wiederholt und erhielten aus dem Dehydrierungsprodukt ein bei 114° schmelzendes Pikrat, dessen Analyse auf einen Naphtalinkohlenwasserstoff $C_{15}H_{13}$ stimmte¹⁾ und dessen Entstehung man sich wohl am einfachsten durch Wanderung der an der Brücke des Dekalinringes sitzenden Methylgruppe vorstellen könnte, ähnlich dem Verhalten verschiedener Santoninderivate. Erst eine genauere Untersuchung des Naphtalinkohlenwasserstoffs wird uns da die Aufklärung bringen können. Unverständlich bleibt uns vorläufig die Ursache der Verschiedenheit des von *Hansen* und uns gewonnenen Dehydrierungsproduktes²⁾.

Wir haben daher die Verarbeitung des Glykols VII variiert, indem wir es nach *Ruzicka* und *van Melsen* durch Erhitzen mit Bromwasserstoff ins Dibromid verwandelten und daraus mit Dimethylanilin Bromwasserstoff abspalteten. Es wäre so die Entstehung des Kohlenwasserstoffs VIII zu erwarten. Derselbe nahm bei der katalytischen Hydrierung nur 1 Mol Wasserstoff auf. Die Dehydrierung dieses Reduktionsproduktes (bei dem wohl die Doppelbindung in der Seitenkette abgesättigt ist) lieferte uns wieder das bei 114° schmelzende Pikrat.



¹⁾ Es scheint uns danach zweifelhaft, ob das von *Ruzicka* und *van Melsen* aus dem Kohlenwasserstoff VIII erhaltene als 1-Methyl-7-isopropenyl-naphtalin bezeichnete Dehydrierungsprodukt wirklich nur 14 C-Atome besitzt. Die genauere Untersuchung einer grösseren Menge dieses Naphtalinkohlenwasserstoffs ist in Aussicht genommen.

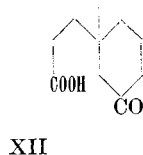
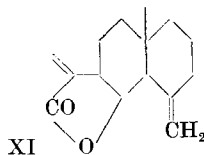
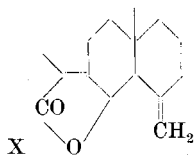
²⁾ Es ist denkbar, dass *Hansen* den von *Ruzicka* und *van Melsen* (l. c. Seite 410) beschriebenen Kohlenwasserstoff erhielt, dessen Pikrat und Styphnat wohl ähnlich schmelzen wie die des Eudalins, aber bei der Mischprobe mit denselben eine starke Depression des Schmelzpunktes erleiden.

Genau die gleiche Beobachtung wurde gemacht ausgehend vom nach *Ruzicka* und *van Melsen* aus Alantolacton gewonnenen Glykol (wohl Formel IX), das zunächst katalytisch zum Glykol VII hydriert und weiter wie oben über das Dibromid verarbeitet wurde.

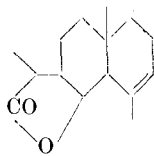
Für das Iso-alantolacton kämen also, abgesehen von der Unsicherheit bezüglich des Bindungsortes des Lactoncarbonyls, die beiden früher von *Ruzicka* und *van Melsen* für die Alantolactone zur Diskussion gestellten Formeln X und XI in Betracht. *Hansen* glaubt auf Grund einer Oxydation der nicht weiter untersuchten wasserlöslichen Spaltprodukte des Ozonids des Iso-alantolactons mit Bichromat und Schwefelsäure, wobei er Essigsäure¹⁾ auf Grund von Geruchs- und Farbenreaktionen nachgewiesen zu haben meint, eine Entscheidung zugunsten der Formel X getroffen zu haben. Wir möchten aber eine endgültige Entscheidung einer genaueren Untersuchung vorbehalten, da bei der Ozonisation des Iso-alantolactons nach unseren Erfahrungen kompliziertere, teilweise wasserlösliche Spaltprodukte entstehen, bei deren Oxydation mit Chromsäure auch aus den Kohlenstoffatomen 11 und 9 (vgl. Schema I) Essigsäure hätte entstehen können. Es ist natürlich dennoch möglich, dass Formel X die richtige ist.

Schliesslich haben wir das von *Ruzicka* und *van Melsen* durch partielle Hydrierung von nicht ganz reinem Alantolacton mit 1 Mol Wasserstoff gewonnene Produkt der Ozonisation unterzogen. Es wurde dabei nur eine geringe Menge neutraler Spaltprodukte des Ozonids erhalten, woraus das bei 198—199° schmelzende aus dem beigemengten Dihydro-iso-alantolacton stammende Ketolacton IV isoliert werden konnte. Das Hauptprodukt der Ozonisation war saurer Natur. Es konnte daraus in guter Ausbeute durch Verestern der Silbersalze mit Methyljodid der Methylester einer Säure $C_{15}H_{22}O_5$ erhalten werden, die sich unter Annahme der Formel II für das Tetrahydro-alantolacton vom Dihydro-alantolacton XIII ableitet und der danach die Formel XIV zukäme.

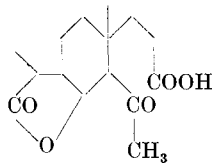
Zusammenfassend wäre also hervorzuheben, dass somit die Lage der der Carbonylgruppe nicht benachbarten Doppelbindungen im Alanto- und Iso-alantolacton aufgeklärt wäre, während endgültige experimentelle Unterlagen für die Entscheidung zwischen den zwei möglichen Lagen der der Carbonylgruppe benachbarten Doppelbindungen noch fehlen.



¹⁾ Als Oxydationsprodukt der primär nach Formel X zu erwartenden Brenztraubensäure.

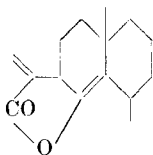


XIII

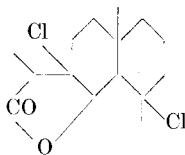


XIV

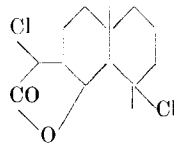
Sollten weitere Untersuchungen die Formel X für das Iso-alantolacton bestätigen, so müsste dem Alantolacton die Formel XV zukommen. Voraussetzung dafür sind die Literaturangaben¹⁾ über die Dichlorhydrate der beiden Lactone, wonach sich die letzteren aus ihren voneinander deutlich verschiedenen Dichlorhydraten angeblich²⁾ wieder unverändert regenerieren lassen. Da nach den Formeln III und XIII der beiden Dihydro-lactone im rechtsstehenden Ring bei beiden Dichlorhydraten das Chlor denselben Platz einnehmen muss, so kann die Verschiedenheit der Dichlorhydrate nur von der verschiedenen Lage des Chlors im anderen Ringe herrühren, entsprechend der Formel XVI für das Dichlorhydrat des Iso-alantolactons und XVII für das des Alantolactons.



XV



XVI



XVII

Experimenteller Teil.

Über die Einwirkung von Ammoniak auf das Roh-Helenin.

400 g Roh-Helenin der Firma *Merck* wurden in 4,4 Liter Alkohol gelöst und unter Eiskühlung mit trockenem Ammoniak gesättigt. Nach 15-stündigem Stehen filtrierte man die abgeschiedenen etwa 260 g Krystalle ab. Nach 4-maligem Auskochen mit Essigester lag der Schmelzpunkt derselben bei 200—208°, der durch noch 15-maliges Auskochen mit insgesamt 5 Liter Aceton auf 233—234° (Ammoniakverbindung des Iso-alantolactons) stieg. Die dabei in Lösung gegangenen Anteile wurden nach dem Verdampfen der Lösungsmittel aus Alkohol umkrystallisiert, bis der Smp. bei 198—200° lag, da sie dann nach den Literaturangaben aus dem „Amid der Alantol-säure“ bestehen sollten. Der Körper ist aber nicht einheitlich, da daraus durch wiederholtes Umlösen immer wieder das bei 233° schmel-

¹⁾ Vgl. darüber *Semmler*, Äther. Öle, Bd. III, 814—815 (Leipzig, 1906).

²⁾ Es erscheint uns dies unsicher bezüglich des rechtsstehenden Ringes des Iso-alantolactons, da erfahrungsgemäß bei solchen Halogenwasserstoffabsaltungen die Doppelbindung hauptsächlich in den Ring geht.

zende Produkt gewonnen werden kann. Die Analysenwerte der 233°-Krystalle waren:

3,616 mg Subst. gaben 9,92 mg CO₂ und 2,92 mg H₂O
8,258 mg Subst. gaben 0,226 cm³ N₂ (22°, 720 mm)

C₃₀H₄₃O₄N Ber. C 74,80 H 8,94 N 2,92%

Gef. „ 74,82 „ 9,04 „ 3,00%

Die Ammoniakverbindung vom Smp. 233° wurde im Vakuum auf 240° erhitzt, wobei Ammoniakentwicklung vor sich geht. Nachdem diese aufgehört hatte, wurde im Hochvakuum destilliert. Von 31 g der Ammoniakverbindung erhielt man so 2 g Destillat, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 105—106° schmolz. Der Destillationsrückstand bestand aus einem braunen festen Harz, das im Hochvakuum nicht destillierbar war und beim Kochen mit alkoholischer Lauge oder alkoholischer Salzsäure keine definierbaren Verbindungen lieferte.

Die Ammoniakverbindung vom Smp. etwa 200° zersetzt sich auch bei stundenlangem Erhitzen im Vakuum auf 210° nur unvollständig, was aus dem Stickstoffgehalt des Destillats ersichtlich ist. Bei verschiedenen Änderungen der Versuchsbedingungen wurde immer nur eine sehr geringe Menge eines stickstofffreien Destillats erhalten, während die Hauptmenge in eine braune nicht destillierbare Masse umgewandelt wurde.

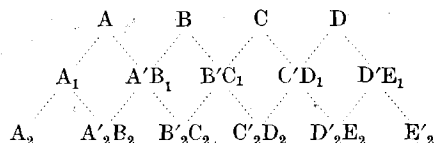
Über die Trennung der im Helenin enthaltenen Lactone.

Es wurde versucht, das Verhalten gegenüber heisser verdünnter Lauge zur Trennung des Alanto- vom Iso-alantolacton zu verwerten. Nach den Angaben von *Bredt* und *Posth*¹⁾ lässt sich Iso-alantolacton daraus unverändert umkrystallisieren, während vom Alantolacton bekannt ist, dass es sehr leicht aufgespalten wird. Wir haben z. B. 1 g Alantolacton (Smp. 69—70°) mit einer Lösung von 100 cm³ 0,5-n. Natronlauge 2 Minuten gekocht, wobei eine klare Lösung entstand, die auch beim Erkalten keine Abscheidung gibt. Beim Ansäuern fiel wieder das Lacton mit unverändertem Schmelzpunkt aus. Wurde aber in gleicher Weise das Lactongemisch des Helenins behandelt, so gelang es auch nicht bei gewissen Änderungen der Versuchsbedingungen, eine Trennung herbeizuführen.

Dagegen gelang eine solche Trennung, wenn auch in sehr langwieriger Arbeit durch eine systematische fraktionierte Krystallisation. Zuerst verteilte man das Roh-Helenin durch sukzessives Konzentrieren der alkoholischen Lösung in mehrere Fraktionen (A—D), die jede für sich umkrystallisiert die festen Produkte A₁, B₁, C₁, D₁ und E₁ ergaben, während die Mutterlaugen A', B', C', D' zurück-

¹⁾ A. 285, 349 (1895).

blieben. A_1 wurde aus frischem Alkohol umkrystallisiert, B_1 dagegen aus A' , C_1 aus B' usw. nach folgendem Schema:



Zuerst krystallisierte das schwerlösliche Dihydro-iso-alantolacton aus, dann das Iso-alantolacton und schliesslich das Alantolacton, dessen Reinigung am meisten Schwierigkeiten machte. Es waren dazu etwa 300 Krystallisationen nötig. Die Präparate wurden bis zum konstant bleibenden Schmelzpunkt umgelöst, wonach diese in der erwähnten Reihenfolge bei 168° , 110° und 71° lagen.

Vergleich des Tetrahydro-alantolactons mit Desoxy-tetrahydro-santonin.

Das von Ruzicka und Steiner¹⁾ hergestellte Desoxy-tetrahydro-santonin schmolz bei $149\text{--}150^\circ$ und zeigte $[\alpha]_D^{22} = +32,1^\circ$ (in 2,5-proz. absoluter alkoholischer Lösung).

Das Tetrahydro-alantolacton schmilzt bei $141\text{--}141,5^\circ$ und zeigte $[\alpha]_D^{17} = +11,05^\circ$ (in 2,5-proz. absoluter alkoholischer Lösung).

Das Tetrahydro-alantolacton (3 g) wurde dann einem 14-stündigen Erhitzen mit 25 cm³ konzentrierter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf etwa 150° unterworfen. Das regenerierte Lacton war unverändert, Smp. $141\text{--}141,5^\circ$ und $[\alpha]_D^{17} = +11,03^\circ$.

Der Mischschmelzpunkt des Tetrahydro-alantolactons und des Desoxy-tetrahydro-santonins lag bei etwa 110° .

Vergleich des Dihydro-iso-alantolactons aus Helenin mit einem aus Iso-alantolacton hergestellten Präparat.

Das, wie oben erwähnt, durch fraktionierte Krystallisation des Helenins gewonnene Dihydro-iso-alantolacton schmolz bei $167,5$ bis 168° und änderte bei weiterem Umlösen den Schmelzpunkt nicht mehr.

4,250 mg Subst. gaben 11,95 mg CO₂ und 3,60 mg H₂O

C₁₅H₂₂O₂ Ber. C 76,86 H 9,47%

Gef. „ 76,69 „ 9,48%

$[\alpha]_D^{22} = +72,0^\circ$ (in 1-proz. absolut alkohol. Lösung)

Partielle Reduktion des Iso-alantolactons. 3 g Iso-alantolacton vom Smp. $110\text{--}111^\circ$ wurden mit einer Lösung von 0,6 g Natriumhydroxyd in 27 cm³ absolutem Alkohol 12 Stunden gekocht, nach dem Erkalten mit 30 cm³ absolutem Alkohol verdünnt und zu 9 g Natrium langsam zulaufen gelassen. Schliesslich erwärmte man das Gemisch im Ölbad von 125° und liess absoluten Alkohol bis zur vollständigen Auflösung des Natriums zutropfen.

¹⁾ Verg. Helv. 14, 398, Anm. 4 (1931).

Nach Zusatz von 30 cm³ Wasser wurde der Alkohol mit Wasserdampf verjagt. Den Rückstand säuerte man mit Salzsäure an und erwärmte ihn 2 Stunden am Wasserbade, um die Lactonbildung zu vervollständigen. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren schmolz das Präparat konstant bei 167,5—168°, $[\alpha]_D^{22} = +72^\circ$ (in 1-proz. absoluter alkoholischer Lösung).

0,888 mg Subst. gaben 2,50 mg CO₂ und 0,73 mg H₂O

Gef. C 76,78 H 9,20%

Beide Präparate gemischt zeigen keine Schmelzpunktsdepression.

Umwandlung des Tetrahydro-alantolactons in einen Naphtalinkohlenwasserstoff C₁₅H₁₈ (Dimethyl-isopropyl-naphtalin?).

16 g des durch Reduktion des Tetrahydro-alantolactons mit Natrium und Alkohol nach *Ruzicka* und *van Melsen* (l. c. S. 409) erhaltenen Glykols (VII) wurden mit 120 g einer 33-proz. Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig in 3 Bombenröhren 17 Stunden am kochenden Wasserbade erhitzt. Die erhaltenen 17 g Reaktionsprodukt erhitzte man mit 40 g Dimethylanilin 4 Stunden auf 190°, goss nach dem Erkalten in Wasser und säuerte mit Salzsäure an. Die durch Ausziehen mit Äther gewonnenen 12 g Rohprodukt lieferten 8 g eines bei 125—135° (12 mm) siedenden Öls. Das schwach bromhaltige Produkt wurde durch 2-stündiges Erhitzen mit Natrium auf 150° und dann durch nochmaliges analoges Behandeln mit Kalium vom Halogen befreit. Bei der katalytischen Hydrierung nahm die Substanz kaum die Hälfte der für 2 Doppelbindungen berechneten Menge Wasserstoff auf, trotzdem man in Gegenwart von Platinoxidkatalysator in Eisessiglösung arbeitete und die Substanz zweimal regenerierte und immer wieder über Kalium destillierte.

Die schliesslich erhaltenen 3,8 g Kohlenwasserstoff vom Sdp. etwa 135° (12 mm) wurden mit 6 g Selen 32 Stunden bei 295—315° am Rückfluss erhitzt. Da die Dehydrierung noch sehr unvollständig war, erhitzte man den Ansatz nochmals ebensolang auf 320—330°. Aus dem einmal destillierten Rohprodukt erhielt man in methylalkoholischer Lösung ein Pikrat, das nach 4-maligem Umkrystallisieren bei etwa 108° und nach weiterem 3-maligem Umlösen bei 114° schmolz. Dieser Schmelzpunkt blieb bei nochmaligem Umkrystallisieren konstant.

2,500 mg Subst. gaben 5,40 mg CO₂ und 1,11 mg H₂O

C₂₁H₂₁O₇N₃ Ber. C 58,99 H 4,95%

Gef. „ 58,90 „ 4,97%

Der regenerierte Kohlenwasserstoff zeigte keine Neigung zur Bildung eines beständigen Styphnats.

In einer anderen Versuchsreihe wurde ausgegangen von einem nach *Ruzicka* und *van Melsen* durch Reduktion des Alantolactons

mit Natrium und Alkohol gewonnenen Dihydro-glykol (IX), das katalytisch zum Tetrahydro-glykol hydriert wurde, worauf man es wie oben weiter verarbeitete. Auch in diesem Falle nahm der zweifach ungesättigte Kohlenwasserstoff (wohl VIII) bei der katalytischen Hydrierung nur etwa 1 Mol Wasserstoff auf. Bei der Dehydrierung von 1,9 g dieses Kohlenwasserstoffs erhielt man 0,6 g Dehydrierungsprodukt, die glatt das nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 114° schmelzende Pikrat lieferten.

4,320 mg Subst. gaben 9,30 mg CO₂ und 1,83 mg H₂O

3,511 mg Subst. gaben 7,555 mg CO₂ und 1,54 mg H₂O

C₂₁H₂₁O₇N₃ Ber. C 58,99 H 4,95%
Gef. „ 58,71; 58,69 „ 4,74; 4,91%

Gemischt mit dem bei 115° schmelzenden Cadalin-pikrat tritt eine Depression des Schmelzpunkts auf etwa 100° ein. Mit Eudalin-pikrat (Smp. 90°) gemischt wird ein Mischschmelzpunkt von etwa 75—82° erhalten.

Reduktion des Tetrahydro-glykols VII mit Jodwasserstoffsäure.

Das angewandte Glykol wurde nach Ruzicka und van Melsen durch Reduktion des Tetrahydro-alantolactons mit Natrium und Alkohol hergestellt. Das erhaltene Tetrahydro-glykol sott bei etwa 145° (0,1 mm) als klare, zähflüssige Masse.

10 g dieses Produkts wurden mit 5 g rotem Phosphor und 100 g Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127° 16 Stunden am Rückfluss gekocht. Nach der Destillation mit Wasserdampf und nach Destillation des mit Äther ausgezogenen Öls bei 12 mm Druck erhielt man folgende Fraktionen:

1) 120—123°, 1,4 g; 2) 130—160°, 1,5 g

Bei der Destillation entwickelten sich Joddämpfe, trotzdem das Rohprodukt mit Lauge gewaschen war. Der Rückstand der Destillation mit Wasserdampf wurde zusammen mit der Fraktion 2 einer nochmaligen Behandlung mit Jodwasserstoffsäure unterzogen. Die 7,3 g Substanz erhitze man mit 5 g rotem Phosphor und einer Mischung von 30 cm³ Eisessig mit 60 g 67-proz. Jodwasserstoffsäure 22 Stunden am Rückfluss. Man erhielt nach Destillation des Umsetzungsproduktes mit Wasserdampf und Fraktionieren der erhaltenen 3,4 g Rohprodukt folgende Fraktionen:

1) 125—130°, 0,9 g; 2) 162—175°, 2 g

Ein Versuch, die Fraktion 2 weiter zu reduzieren durch analoge Behandlung mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor im Bombenrohr bei 150° führte zu einer Verharzung.

Dehydrierung. Die wie oben beschrieben ausgeführte Operation lieferte schliesslich ein bei 114° schmelzendes Pikrat, das mit den früher erhaltenen Präparaten nach Mischprobe identisch war.

2,140 mg Subst. gaben 4,65 mg CO₂ und 0,91 mg H₂O

Gef. C 59,26 H 4,76%

Ozonisation des Dihydro-iso-alantolactons.

1 g reines Dihydro-iso-alantolacton, das durch Umkrystallisieren des Helenins gewonnen war, wurde in 50 cm³ Eisessig 1 Stunde mit Ozon behandelt, wonach die Lösung gegen Brom gesättigt war. Das Ozonid wurde durch 3-stündiges Erhitzen der Lösung am Wasserbade zersetzt. Nach dem Abdampfen des Eisessigs im Vakuum versetzte man den Rückstand mit Wasser, wobei eine grösstenteils krystallisierte Fällung entstand (= 0,7 g). Diese wurde in Äther aufgenommen und dann zweimal aus Alkohol umkrystallisiert, wonach der Smp. bei 198—199° lag (Ketolacton IV). Nochmaliges Umlösen änderte den Schmelzpunkt nicht.

3,802 mg Subst. gaben 9,93 mg CO₂ und 2,91 mg H₂O
18,175 g Subst. verbrauchen bei 6-stündigem Kochen mit 2,5 cm³ 0,3-n. alkoholischer
Natronlauge 0,767 cm³ 0,1-n. Lauge

C₁₄H₂₀O₃ Ber. C 71,2 H 8,5 % Äquiv.-Gew. 236
Gef. „ 71,23 „ 8,57% „ „ 237

Da vermutet wurde, dass hier der von *Ruzicka* und *van Melsen* bei der Ozonisation des rohen Alantolactons erhaltene Körper vom angegebenen Smp. 203—205° vorliegt, so wurden die beiden Präparate verglichen. Es zeigte sich, dass der Schmelzpunkt derselben bei gleichartigem Erhitzen genau derselbe ist. Der Smp. von 198° wird z. B. erhalten, wenn man die Temperatur von etwa 190° an um 2° pro Minute steigert. Der Mischschmelzpunkt liegt auch bei derselben Temperatur.

Zur Gewinnung von grösseren Mengen des Lactons konnte auch von rohem Dihydro-iso-alantolacton ausgegangen werden. So erhielt man z. B. aus 25 g eines bei 115—155° schmelzenden Rohlactons 5 g reines Ketolacton vom Smp. 198—199°.

Umwandlung des Ketolactons vom Smp. 198—199° in das 3-Äthyl-9-methyl-cis-dekalin (VI).

Reduktion nach Clemmensen. 3,3 g Ketolacton wurden mit 34 g amalgamiertem Zink und 75 cm³ konzentrierter Salzsäure 20 Stunden zum Sieden erhitzt, wobei man die Lösung ab und zu durch Einleiten mit Chlorwasserstoff sättigte. Es wurde dann nochmals die gleiche Menge amalgamierten Zinks zugesetzt und in Lösung gebracht. Das Umsetzungsprodukt wurde mit Natronlauge in saure und neutrale Anteile getrennt.

Die 0,7 g saurer Produkte wurden im Hochvakuum zweimal destilliert. Die Hauptmenge siedet bei 130—133° (0,1 mm) als dickes Öl.

3,954 mg Subst. gaben 10,85 mg CO₂ und 3,81 mg H₂O
C₁₄H₂₄O₂ Ber. C 75,00 H 10,7 %
Gef. „ 74,84 „ 10,78%

Es liegt hier also die Monocarbonsäure XI vor.

Der neutrale Anteil (2,1 g) siedet fast vollständig bei 101—102° (12 mm) als ziemlich dünnflüssiges Öl.

2,963 mg Subst. gaben 9,43 mg CO₂ und 3,51 mg H₂O

C₁₃H₂₄ Ber. C 86,57 H 13,43%

Gef. „ 86,80 „ 13,25%

$d_4^{20} = 0,8912$, $n_D^{20} = 1,4811$, M_D Ber. für C₁₃H₂₄ = 57,84, Gef. = 57,50, $EM_D = -0,34$

$[\alpha]_D^{20} = -2,64^\circ$

Für das 3-Äthyl-9-methyl-cis-dekalin aus Selinen¹⁾ fanden wir $[\alpha]_D^{20} = -0,85^\circ$.

Es wurde von beiden Präparaten der Schmelzpunkt bestimmt. Die Substanz wurde dazu in ein Pentanbad gesteckt und durch Abkühlen desselben mit flüssiger Luft auf -150° zur Erstarrung gebracht. Dann liess man die Temperatur langsam steigen und machte alle 10 Sekunden eine Ablesung mittels eines Thermoelements. Beim Schmelzpunkt, der auch direkt beobachtet werden konnte, blieb die Temperatur etwa 30 Sekunden konstant. Die Ablesungen waren bei mehrmaliger Wiederholung unverändert. Die Apparatur wurde durch eine Bestimmung des Schmelzpunkts von reinem Äther geeicht, der bei -117° lag. Die beiden obigen Präparate schmolzen genau bei -112°, und auch ein Gemisch derselben besass den gleichen Schmelzpunkt.

Das Äthyl-methyl-dekalin aus dem Dihydro-iso-alantolacton wurde durch 30-stündiges Erhitzen im Bombenrohr auf etwa 380° mit Selen dehydriert. Das aus dem destillierten Dehydrierungsprodukt erhaltene β-Äthyl-naphtalin-pikrat schmolz nach vorhergehendem schwachen Sintern bei 75—76° und gab mit einem synthetischen Präparat des gleichen Schmelzpunktes gemischt keine Depression. Letzteres wurde durch Reduktion des β-Acetyl-naphtalins nach *Clemensen* hergestellt.

Ozonisation von partiell hydriertem Alantolacton.

(teilweise bearbeitet von *J. A. van Melsen*.)

Angewendet wurde ein Präparat, dessen Herstellung durch katalytische Hydrierung von nicht ganz reinem Alantolacton mit 1 Mol Wasserstoff von *Ruzicka* und *van Melsen* beschrieben ist. Das Produkt war mit Tetrahydro-alantolacton verunreinigt (vgl. l. c.) und konnte ausserdem auch noch etwas Dihydro-iso-alantolacton enthalten.

32 g dieses Gemisches wurden in 200 cm³ Eisessig mit Ozon behandelt, bis eine Probe gegen Brom gesättigt war. Die Lösung wurde dann 3 Stunden am kochenden Wasserbade erwärmt und im

¹⁾ Helv. **14**, 1175 (1931).

Vakuum eingedampft. Den zähflüssigen Rückstand nahm man in Aceton auf und versetzte die Lösung unter Eiskühlung langsam mit einer 4-proz. Lösung von Kaliumpermanganat in Aceton. Nachdem bei 0° der anfangs ziemlich rasche Permanganatverbrauch stark nachgelassen hatte, liess man das Oxydationsgemisch noch eine zeitlang bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Insgesamt wurde so 380 cm³ der Permanganatlösung verbraucht. Die Acetonlösung wurde vom Braunstein abfiltriert und stark konzentriert, wonach sich beim Erkalten 3,4 g Krystalle abschieden. Wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol führte schliesslich zu dem bei 198—199° schmelzende Lacton, das oben bei der Ozonisation von reinem Dihydro-iso-alantolacton erhalten worden war. Die Mischprobe beider Präparate zeigte keine Depression.

4,078 mg Subst. gaben 10,66 mg CO₂ und 3,06 mg H₂O
0,2516 g Subst. verbrauchten beim Kochen mit 25 cm³ 0,1-n. alkoholischer Natronlauge
10,9 cm³ derselben

C₁₄H₂₀O₃ Ber. C 71,20 H 8,5 % Äquiv.-Gew. 236
Gef. „ 71,29 „ 8,40% „ „ 231

Die Acetonmutterlauge, aus der sich bei weiterem Einengen keine Krystalle mehr gewinnen liessen, wurde vollständig eingedampft. Der Rückstand löst sich klar in Wasser. Auch beim Ansäuern mit Salzsäure entstand kein Niederschlag. Beim Extrahieren mit Äther erhielt man 16 g eines nicht krystallisierenden Produkts, dessen Äquivalentgewicht 290 auf das Vorliegen einer Monocarbonsäure hindeutet (Ber. für C₁₅H₂₂O₅ = 282). Ein Teil davon wurde über das Silbersalz mit Methyljodid verestert. Der erhaltene Methylester siedet fast vollständig von 190—200° (0,4 mm). Eine Mittelfraktion wurde analysiert.

0,0947 g Subst. gaben 0,2566 g CO₂ und 0,0723 mg H₂O
0,0973 g Subst. gaben 0,2504 g CO₂ und 0,0703 g H₂O
C₁₆H₂₄O₅ Ber. C 64,9 H 8,1%
Gef. „ 64,9; 64,8 „ 8,1; 8,4%

Es liegt hier wahrscheinlich der Methylester der Keto-lactonsäure XI vor.

Die Mikroanalysen sind von Dr. M. Furter ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule in Zürich.

Polyterpene und Polyterpenoide LVI¹⁾. Zur Kenntnis der Azulene

von L. Ruzicka und A. J. Haagen-Smit.

(27. VIII. 31.)

Während man früher²⁾ keinen zuverlässigen Vergleich zwischen den Azulenen verschiedener Herkunft durchführte, konnten *Ruzicka* und *Rudolph*³⁾ vor einiger Zeit zeigen, dass die Azulene aus dem Schafgarben- und dem Kamillenöl auf Grund der Schmelzpunkte sowie der Mischschmelzpunkte der Pikrate und Styphnate identisch sind. Als deutlich verschieden davon erwies sich das bei der Dehydrierung von Guajen oder Guajol mit Schwefel erhaltene Azulen, das wir zum Unterschied von dem weiter unten beschriebenen Dehydrierungsprodukt mittels Selen als S-Guajazulen bezeichnen wollen. Wahrscheinlich ist auch das aus den Sesquiterpenen des Eucalyptus Globulus-öls durch Dehydrierung mit Schwefel gewonnene Azulen von den beiden erwähnten verschieden⁴⁾.

Ruhemann und *Levy*⁵⁾ glauben ferner auf Grund einer Mischprobe des bei 118° schmelzenden Pikrats des Chamazulens mit dem bei 116° schmelzenden Pikrat des blauen Öls aus dem Braunkohlen-generatorteer auf die Identität beider Azulene schliessen zu dürfen. *Herzenberg* und *Ruhemann*⁶⁾ hatten schon früher auf Grund einer photometrischen Untersuchung der Absorptionsspektren des Azulens aus dem Braunkohlen-Generatorteer und dem durch Behandlung von Gurjunen mit Essigsäure-anhydrid und konz. Schwefelsäure entstehenden Azulen die Identität dieser beiden blauen Kohlenwasserstoffe gefolgert.

Wir hatten seinerzeit die Beweiskraft der Schlussfolgerung von *Ruhemann* und *Levy* angezweifelt⁷⁾, da uns ein Vergleich der Pikrate allein für eine Entscheidung nicht zu genügen schien. Wir hielten

¹⁾ LV. Mitt. Helv. **14**, 1090 (1931).

²⁾ Vgl. die ältere Literatur in Helv. **9**, 118 (1926).

³⁾ Helv. **9**, 118 (1926).

⁴⁾ Dessen Verschiedenheit vom Chamazulen ist sichergestellt auf Grund der Schmelzpunktsdepression der Pikrate; die Verschiedenheit vom S-Guajazulen ist dagegen nicht so feststehend, da die Pikrate des S-Guajazulens (Smp. 121—122°) und des „Eucazulens“ (118—120°) keine Depression des Schmelzpunktes zeigen. Die Styphnate schmelzen dagegen sehr verschieden (105° bzw. 122°), aber vom Styphnat des Azulens aus Eucal. Glob.öl sind keine Analysen ausgeführt, und man weiss so nicht, ob der hohe Schmelzpunkt desselben nicht etwa auf einer Verunreinigung durch Styphninsäure beruht.

⁵⁾ B. **60**, 2459 (1927).

⁶⁾ B. **58**, 2249 (1925).

⁷⁾ *Ruhemann* und *Levy*, l. c. S. 2460, äusserten die Meinung, dass die Pikrate und Styphnate (allerdings ohne in ihrer Arbeit ein Styphnat beschrieben zu haben) zu unscharf schmelzen und dass die Schmelzpunkte bei der Anwendung verschiedener Lösungs-

dazu auch noch ein Heranziehen der Styphnate für wünschenswert. Aus unserer damaligen Zusammenstellung (l. c. S. 123) der Schmelzpunkte der Pikrate und Styphnate der bekannten Azulene ergibt sich, dass die Zahlen bei den Pikraten nahe beieinanderliegen (zwischen 115 und 122°), bei den Styphnaten dagegen stärker differieren. Wir haben ferner in verschiedenen Fällen¹⁾ beobachtet, dass ähnlich schmelzende Pikrate von verschiedenen Körpern, besonders wenn diese isomer sind, keine Schmelzpunktsdepressionen zeigen, die Styphnate dagegen wohl.

Aber auch den Schlussfolgerungen von *Herzenberg* und *Ruhemann* kann keine volle Beweiskraft zuerkannt werden, da die von denselben befolgte Methodik der Untersuchung der Absorptionsmessung nicht genügend genau ist, um die letzten Feinheiten der Spektre ähnlicher Körper deutlich unterscheiden zu können. *C. Janssen Czu* und *Ina Peteri*²⁾ haben daher auf unsere Anregung im Utrechter physikalischen Laboratorium Absorptionsspektre verschiedener Azulene einer genauen quantitativen Untersuchung unterzogen und konnten dabei tatsächlich beobachten, dass sich die Spektre von Azulen, die nach der von *Herzenberg* und *Ruhemann* befolgten Methodik identisch wären, dennoch voneinander deutlich unterscheiden.

Herzenberg und *Ruhemann* haben nämlich durch Photometrierung der photographischen Aufnahmen einiger Azulenspektre gezeigt, dass in den untersuchten Fällen zwei Minima der Absorption bei 6670 und 4660 Å liegen. Von der Messung der Absorptionsmaxima mussten sie absehen, da sie bei ihren Photometrierungskurven zu wenig scharf ausgeprägt waren. Diese Methode liefert jedoch nur dann einigermaßen einwandfreie Resultate, wenn es sich um Absorptionsspektre handelt, die wenig Maxima aufweisen. Für unsere Zwecke musste diese Methode jedoch völlig versagen, da bei

mittel zum Umkrystallisieren zu sehr variieren, um für die Unterscheidung einzelner Azulene voneinander brauchbar zu sein. Dass diese beiden Angaben nicht stimmen können, folgt aus unserer Untersuchung verschiedener Azulene (vgl. unten). Wenn *Herzenberg* und *Ruhemann* weiter anführen, dass das Chamazulen-pikrat bei längerem Erhitzen der alkoholischen Lösung verharzt, so spricht das natürlich nicht gegen die Verwendbarkeit von unter vorsichtigen Bedingungen hergestellten analysereinen Präparaten für Vergleichszwecke. Wenn die beiden Autoren dann noch sogar unsere eigenen Angaben — dass die Schmelzpunktsbestimmungen der Pikrate und Styphnate der Azulene mit einiger Sorgfalt und unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmassregeln ausgeführt werden sollten, und ferner dass zwei Styphnate, deren Schmelzpunkte bei 105° bzw. 122° liegen, keine Schmelzpunktsdepressionen geben — gegen die Zuverlässigkeit dieser Derivate für Vergleichszwecke benützen wollen, so müssen wir dieses Vorgehen als entschieden zu weitgehend ablehnen.

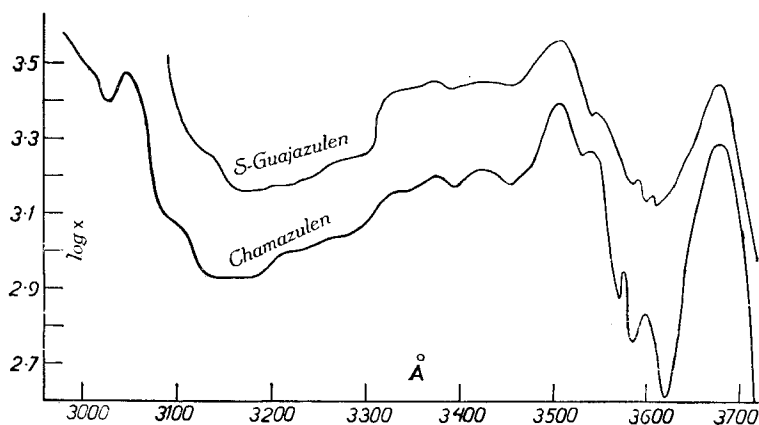
¹⁾ Z. B. bei homologen Naphtalinkohlenwasserstoffen. Vgl. eine später folgende Abhandlung über Trimethyl-naphtaline.

²⁾ Vgl. darüber eine später folgende ausführliche Mitteilung derselben. Oben ist nur das Hauptresultat kurz angedeutet.

den Azulenen (wenigstens bei den zwei von *Janssen* und *Ina Peteri* bisher genauer untersuchten) mehrere Maxima vorkommen, die nicht scharf ausgeprägt sind. *Janssen* und *Ina Peteri* untersuchten daher die Spektren des Chamazulens und des S-Guajazulens nach der von *Ornstein*¹⁾ ausgearbeiteten Methodik. Zur Illustrierung des erhaltenen Resultats seien hier nur zwei graphische Darstellungen angegeben. In Figur 1 sind als Ordinaten die $\log x$ eingetragen, die nach der Formel²⁾

$$\frac{I}{I_0} = e^{-x \cdot c \cdot d}$$

berechnet sind, während die Abszisse Å-Einheiten darstellt.



Figur 1.

Man sieht daraus deutlich, dass die Absorptionsspektren beider Azulene nicht identisch sind, sondern kleine Unterschiede aufweisen, die noch besser zum Ausdruck kommen, wenn man die Absorptionskurven aufeinander reduziert, wie Figur 2 zeigt.

Der Hauptzweck unserer erneuten chemischen Untersuchung der Azulene war, an Hand verschiedener chemischer und physikalischer Eigenschaften die Möglichkeit einer zuverlässigen Unterscheidung derselben zu prüfen. Es wurden vier Azulene verschiedener Herkunft in den Bereich der Untersuchung gezogen, die sich alle als voneinander verschieden erwiesen haben (1—4):

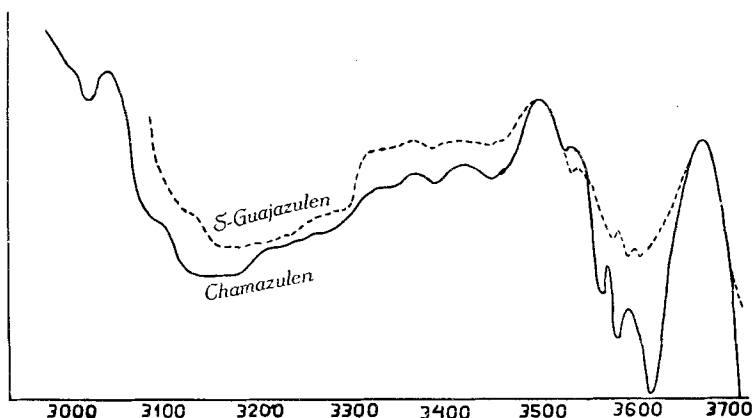
1. Das Chamazulen aus dem Kamillenöl.
2. Das S-Guajazulen, das bei der Dehydrierung des Guajols mit Schwefel entsteht.

¹⁾ Physikal. Z. **28**, 688 (1927).

²⁾ $\frac{I}{I_0}$ ist das Verhältnis der Intensität des geschwächten zum ungeschwächten Licht, c ist die Konzentration der Lösung und d die Dicke der Schicht.

3. Das Se-Guajazulen, ein Produkt der Dehydrierung des Guajols mittels Selen.

4. Das Elemazulen, das beim Erhitzen des Elemols mit Selen gebildet wird.



Figur 2.

Von zahlreichen bisher von uns durchgeführten Dehydrierungen derselben Verbindung mittels Schwefel oder Selen ist der Fall des Guajens der einzige, wo die Ausbeute an Dehydrierungsprodukt bei Anwendung des ersteren etwas höher ist; sonst wurde immer mit Selen die meistens wesentlich bessere Ausbeute beobachtet. In unserem Falle sind allerdings die bei Einwirkung der beiden Dehydrierungsmittel auf Guajen gebildeten Azulene deutlich verschieden. Das S-Guajazulen entsteht schon bei einmaliger Behandlung des Guajens in 20-proz. Ausbeute und liefert ein Pikrat, das nach 2—3maligem Umkrystallisieren den Höchstschmelzpunkt 121 bis 122° erreicht. Das Dehydrierungsprodukt des Guajens mit Selen besteht dagegen aus einem Gemische, woraus sich durch wiederholtes Umkrystallisieren des Pikrats ein anscheinend einheitlicher Körper von konstantem Smp. 114—115° isolieren lässt. Das daraus regenerierte, von uns Se-Guajazulen genannte Produkt ist im Gegensatz zu dem rein blauen Chamazulen und S-Guajazulen violett gefärbt. Ein weiterer Unterschied zwischen den beiden Guajazulenen besteht auch in der Leichtigkeit, mit der die Bindung an Phosphorsäure vor sich geht: die S-Verbindung reagiert dabei viel rascher als das Se-Isomere.

Das violette Elemazulen entsteht in nur 1-proz. Ausbeute bei der Dehydrierung des Elemens oder Elemols (gereinigt nur durch Destillation) mit Selen neben viel Eudalin¹⁾. Ersetzt man in diesem Falle Selen durch Schwefel, so wird überhaupt kein Azulen gebildet. Wegen der geringen Ausbeute und der damit im Zusammenhange

¹⁾ A. 476, 70 ff. (1929).

Schmelzpunkte und Mischschmelzpunkte der Azulen-Styphnate.

	S-Guajazulen	Se-Guajazulen	Chamazulen	Elemazulen
S-Guajazulen . .	105—106°	84—87°	79—82°	—
Se-Guajazulen . .	84—87°	98—99°	72—76°	71—73°
Chamazulen . . .	79—82°	72—76°	92°	79—82°
Elemazulen . . .	—	71—73°	79—82°	83°

Es ist also daraus ersichtlich, dass die Pikrate und Styphnate von allen vier untersuchten Azulenen miteinander Schmelzpunktsdepressionen¹⁾ geben.

Mit dem S-Guajazulen identisch erwies sich das von *Asahina* und *Nakanishi*²⁾ durch Erhitzen von Kessylalkohol mit Palladium-Kohle erhaltene „Kessazulen“. Die Pikrate und Styphnate beider schmelzen bei der gleichen Temperatur und zeigen gemischt keine Schmelzpunktsdepression. Es ergibt sich somit wohl die Identität oder doch grosse Ähnlichkeit im Kohlenstoffgerüst des Kessylalkohols und des Guajols.

Von den untersuchten physikalischen Daten der Azulene sei erwähnt, dass das spez. Gewicht des Chamazulens ($d_4^{15} = 0,991$) merklich höher ist als das der anderen drei durch Dehydrierung gewonnenen Isomeren, deren d_4^{15} zwischen 0,975—0,977 liegt. Der Parachor der vier Azulene ist dagegen als praktisch identisch zu bezeichnen, bei etwa 20° im Durchschnitt 495,3 ($\pm 1,3$). Dieser gefundene Wert entspricht der Summe der Atomkonstanten und fünf Doppelbindungen, da sich für $C_{15}H_{18}$ 5 ein Parachor von 495,8 berechnet. Dem Ringsystem der Azulene würde danach also im Parachor kein nennenswerter Betrag zukommen.

Bei der katalytischen Hydrierung der Azulene gelang es früher nur, bis zu Oktohydroderivaten zu gelangen. In Gegenwart von Platinoxid ist es uns jetzt gelungen, sehr sorgfältig gereinigte Azulene in Cyclohexanlösung bis zur gesättigten Dekahydrostufe zu hydrieren. In folgender Tabelle sind die Konstanten der erhaltenen analysenreinen Produkte zusammengestellt. Zum Vergleich sind noch die entsprechenden Daten des von *Semmler* und *Risse*³⁾ durch Hydrierung des Guajols in Eisessiglösung mit Platinschwarz

¹⁾ Mit Ausnahme der Styphnate des Elemazulens und S-Guajazulens, deren Schmelzpunkte zuweit voneinander liegen (etwa 22°), so dass beim Mischen etwa gleicher Mengen derselben keine Depression des tieferen Schmelzpunktes mehr eintritt.

²⁾ Journ. Pharm. Soc. Jap. **48**, 1 (1928). Wir verdanken Herrn Prof. *Asahina* die Zusendung von Proben seiner Substanzen sowie der Mitteilung, dass auch er die Identität der beiden Azulene in der gleichen Weise festgestellt hat. Da das Guajazulen das historisch ältere ist, kann der Name „Kessazulen“ fallen gelassen werden.

³⁾ B. **46**, 2305 (1913).

erhaltenen Tetrahydro-guajens und des von uns in Gegenwart von Platinoxid in Cyclohexan hergestellten vollständigen Hydrierungsproduktes des Guajens mitangeführt¹⁾).

Dekahydro-azulene und Tetrahydro-guajene.

	n_D^{15}	d_4^{15}	M_D gef.	M_D ber.	α_D
Dekahydro-S-guajazulen	1,4790	0,8823	66,92	67,07	0
Dekahydro-Se-guajazulen	1,4783	0,8798	67,00	„	0
Dekahydro-chamazulen ²⁾	1,4776	0,8808	66,87	„	0
Tetrahydro-guajen (<i>Semmler</i> und <i>Risse</i>)	1,4807	0,8846	67,00	„	0
Tetrahydro-guajen (von uns her- gestellt)	1,4811	0,8884	66,73	„	0

Während also die Dichte des Chamazulens um etwa 0,015 höher ist als jene der durch Dehydrierung gewonnenen Isomeren, erscheint die Differenz zwischen den Dekahydroderivaten nur unwesentlich und bleibt innerhalb der Fehlergrenzen. Es wäre aber dennoch gewagt, vorläufig daraus auf eine weitgehende Ähnlichkeit des hydrierten Ringsystems bei diesen Verbindungen schliessen zu wollen. Grösser sind dagegen die Unterschiede in den Daten der vollständig hydrierten Guajazulene und dem von uns in neutraler Lösung gewonnenen Tetrahydro-guajen. Auch in diesem Falle lässt sich über die Identität bzw. Verschiedenheit der Ringsysteme nichts aussagen; die beobachteten Unterschiede könnten allerdings auch auf Stereoisomerie beruhen.

Die Dekahydro-guajazulene wurden durch Dehydrierung wieder in Azulene zurückverwandelt. Es wurde bei der Behandlung des Dekahydro-S-guajazulens mit Selen Se-Guajazulen erhalten, dessen Pikrat sich sehr leicht in reiner Form gewinnen liess. Das Dekahydro-Se-guajazulen lieferte bei der Dehydrierung mit Schwefel ein Azulengemisch, woraus das Pikrat des Se-Guajazulen isoliert werden konnte. Es scheint also in beiden Fällen die Entstehung des Se-Guajazulens vorzuherrschen.

Die verschiedenen Azulene wurden dann weiter unter gleichen Bedingungen der Oxydation mit Kaliumpermanganat bei Zimmertemperatur unterzogen. Das S-Guajazulen wurde auch ozonisiert. Die dabei erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt, wo neben den erhaltenen Mengen der quantitativ bestimmten

¹⁾ Vgl. *Helv.* **14**, 1131 (1931).

²⁾ Das von *Kremers*, *Am. Soc.* **45**, 717 (1923) beschriebene, nicht analysierte „Dekahydro-azulen“ ist seinen Konstanten zufolge ein Oktohydroprodukt. Vgl. dazu auch *Helv.* **9**, 122 (1926).

Oxydationsprodukte in Molen auch die verbrauchten Atome Permanganatsauerstoff angegeben sind.

Oxydationsprodukte der Azulene mit Permanganat und Ozon in Molen.

	Oxal- säure	Aceton	Isobutter- säure	Essig- säure	Ameisen- säure	Verbrauch Atome O
S-Guajazulen . .	0,5	0,3	0,3	0,9	—	19
Dasselbe m. Ozon	—	0,1	0,2	0,8	1,0	—
Se-Guajazulen . .	1,5	0,2	0,4	1,5	—	17,3
Elemazulen . .	1,5	0,2	0,6	1,3	—	17,5
Chamazulen . .	0,5	0	0	1,1	—	17

Es ist also ersichtlich, dass unter sehr ähnlichen äusseren Bedingungen der Verbrauch an Permanganat bei den verschiedenen Azulenen ungefähr der gleiche ist (etwa 18 Sauerstoffatome). Während Essigsäure und Oxalsäure in allen Fällen, wenn auch in etwas wechselnden Mengenverhältnissen erhalten wurden, konnten die anderen zwei charakteristischen Abbauprodukte aller durch Dehydrierung hergestellten Azulene, Aceton und Isobuttersäure, aus Chamazulen nicht isoliert werden. Bei der Annahme der Formel II für das Elemazulen sollte auch Dimethyl-malonsäure als Oxydationsprodukt auftreten können, die jedoch bisher nicht beobachtet wurde. Es sei noch erwähnt, dass unter den eingehaltenen Arbeitsbedingungen aus Isobuttersäure und Dimethylmalonsäure kein Aceton gebildet wird, letzteres also bei der Oxydation der Azulene wohl aus einer Isopropylidengruppe entsteht. Betont sei schliesslich, dass Aceton, Essigsäure und Isobuttersäure durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt krystallisierter Derivate einwandfrei nachgewiesen wurden.

Bei den beiden Guajazulenen und dem Elemazulen wurde der Verbrauch an Permanganatsauerstoff auch beim Erhitzen am Wasserbade bestimmt und in allen Fällen übereinstimmend zu 26—27 Atomen gefunden.

Obwohl auch der Verlauf der Oxydation auf eine gewisse Analogie im Bau der verschiedenen Azulene hindeutet, lässt sich doch auf Grund der bisherigen Resultate über die genauere Konstitution der Azulene, mit Ausnahme vielleicht des Elemazulens, nicht viel aussagen. Um weiter in die Konstitution der Azulene, denen doch wohl ein ähnliches Aufbauprinzip zugrunde liegt, einzudringen, wird man in erster Linie trachten müssen, die Konstitution derjenigen Sesquiterpenverbindungen aufzuklären, die bei der Dehydrierung ein Azulen liefern. Es wurde schon oben darauf hingewiesen, dass die geringe Ausbeute an Elemazulen aus Elemol Rückschlüsse auf die Konstitution als unsicher erscheinen lässt, um so mehr, als auch

die Einheitlichkeit des Elemols nicht über alle Zweifel erhaben ist. Es gewinnen dadurch Bestrebungen, die Konstitution des Guajols und des Kessylalkohols aufzuklären, sehr an Bedeutung, einmal infolge des ausgezeichneten Krystallisationsvermögens dieser Sesquiterpenalkohole und dann auch dank des relativ glatten Überganges derselben in ein Azulen.

Wir sind ferner damit beschäftigt, die in der Formel II ausgedrückte Arbeitshypothese über den Bau der Azulene durch Versuche zur Synthese analoger Körper, auch solcher, die zwei Fünfringe enthalten, einer Prüfung zu unterziehen.

Experimenteller Teil.

Zur Dehydrierung des Guajens mit Schwefel.

Gearbeitet wurde nach den früher gegebenen Vorschriften¹⁾. Die erhaltenen Resultate bestätigen die damals gemachten Angaben. Hervorgehoben sei die langsam erfolgende Umsetzung des S-Guajazulens mit Phosphorsäure. So wurde z. B. das Dehydrierungsprodukt, erhalten durch 12-stündiges Erhitzen von Guajen mit dem halben Gewicht Schwefel auf 180—240° (wobei die Temperatur 8 Stunden auf etwa 225° gehalten wurde), während 5 Stunden mit 25 cm³ tiefsiedendem Petroläther und 5 cm³ Phosphorsäure geschüttelt, danach dekantiert und die Lösung nochmals 5 Stunden mit 5 cm³ Phosphorsäure behandelt. Als auch so die Lösung immer noch schwach blau gefärbt war, wurde die Behandlung mit 2 cm³ Phosphorsäure wiederholt, wobei nach 2 Stunden Entfärbung der Petrolätherlösung eingetreten war. Das aus dem reinen Pikrat regenerierte S-Guajazulen sott als tiefblaues Öl bei 167—168° (12 mm), $d_4^{19}=0,9728$. Das Pikrat schmilzt bei 121—122° und das Styphnat bei 105—106°. Weiteres Umlösen dieser Präparate änderte den Schmelzpunkt nicht weiter.

Analyse des S-Guajazulens.

0,1082 g Subst.	gaben	0,3597 g CO ₂	und	0,0871 g H ₂ O
C ₁₅ H ₁₈	Ber.	C 90,90	H	9,10%
	Gef. „	90,67	„	8,95%

Analyse des Pikrats.

0,1846 g Subst.	gaben	0,3997 g CO ₂	und	0,0818 g H ₂ O
0,2015 g Subst.	gaben	0,4346 g CO ₂	und	0,0852 g H ₂ O
C ₂₁ H ₂₁ O ₇ N ₃	Ber.	C 59,00	H	4,95%
	Gef. „	59,05; 58,80	„	4,92; 4,70%

Analyse des Styphnats.

0,1170 g Subst.	gaben	0,2429 g CO ₂	und	0,0480 g H ₂ O
0,1278 g Subst.	gaben	0,2656 g CO ₂	und	0,0539 g H ₂ O
C ₂₁ H ₂₁ O ₈ N ₃	Ber.	C 56,89	H	4,74%
	Gef. „	56,62; 56,66	„	4,56; 4,69%

¹⁾ Helv. 9, 134 (1925).

Einwirkung von Diazo-essigester. 5 g des Azulens wurden mit 5,7 g Diazo-essigester 24 Stunden am Wasserbade erhitzt. Da die blaue Farbe bestehen blieb, wurden nochmals 5,7 g Diazo-essigester zugefügt und wieder 24 Stunden erhitzt. Es wurde dann die immer noch tief blaue Lösung mit 10 g Diazo-essigester drei Tage erhitzt. Bei der Destillation (0,7 mm Druck) des Reaktionsproduktes erhielt man neben 4,4 g eines von 40—160° siedenden Anteils, der noch tief blau gefärbt war, 11,8 g eines von 160—220° siedenden dunkelgrün gefärbten Gemisches. Letzteres wurde nochmals destilliert und dann von 2 Fraktionen durch Kochen mit 0,1-n. alkoholischer Lauge das Äquivalentgewicht bestimmt. Für die bei 170—180° (0,7 mm) siedende Fraktion wurde gefunden 142, und für die vom Sdp. 180—190° (0,7 mm) 126, während sich für das Umsetzungsprodukt mit 4 Mol Diazo-essigester ein Äquivalentgewicht von 135 berechnet.

Hydrierung des S-Guajazulens zur Dekahydro-verbindung.

7 g des durch Regenerieren aus reinstem Pikrat gewonnenen und einige Male sorgfältig destillierten Produkts wurden in Gegenwart von 0,7 g Platinoxid nach Adams in 60 cm³ Essigester bei etwa 50° hydriert. Mehrtägiges Schütteln und wiederholtes Aktivieren des Katalysators durch Behandeln mit Luft führten zur Aufnahme von 5 Mol Wasserstoff. Das farblose Dekahydro-S-guajazulen siedet bei 132—134° (12 mm) und gibt mit Tetranitromethan in ganz konzentrierter Chloroformlösung nur eine ganz schwache Gelbfärbung, war also nur mit Spuren des nicht völlig hydrierten Produkts verunreinigt, die weder bei der Analyse, noch bei der Bestimmung der physikalischen Daten merklich zum Vorschein kamen¹⁾.

$d_4^{15} = 0,8823$, $n_D^{15} = 1,4790$, $\alpha_D = 0$, M_D Ber. für $C_{15}H_{28} = 67,07$, Gef. = 66,92

0,0772 g Subst. gaben 0,2435 g CO₂ und 0,0934 g H₂O

$C_{15}H_{28}$	Ber. C	86,54	H	13,44%
	Gef. „	86,02	„	13,54%

Dehydrierung mit Selen. 5 g des Dekahydro-S-guajazulens wurden mit der 1½-fachen Menge Selen 5 Tage in einem Metallbade von 300° am Rückfluss gekocht. Nach der Aufarbeitung mit Phosphorsäure erhielt man 0,2 g des Azulens, dessen Pikrat schon nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 114—115° schmolz und bei weiterem Umlösen den Schmelzpunkt nicht änderte. Das Styphnat schmolz bei 99—100°. Mit den bei den gleichen Temperaturen schmelzenden Derivaten des Se-Guajazulens gemischt, tritt keine Depression des Schmelzpunktes ein. Der Mischschmelzpunkt des Styphnats mit dem bei 105—106° schmelzenden Styphnat des S-Guajazulens liegt bei etwa 90°.

¹⁾ Wir haben wiederholt beobachtet, dass nur durch Destillation gereinigte „analysenreine“ Hydrierungsprodukte, die nach den physikalischen Konstanten vollständig gesättigt sein sollten, mit Tetranitromethan noch eine schwache Gelbfärbung geben, was also auf die Anwesenheit geringer Mengen schwer hydrierbarer ungesättigter Beimengungen hindeutet. Durch Umkrystallisieren gereinigte Produkte erwiesen sich dagegen in ihrem Verhalten gegen Tetranitromethan als gesättigt.

Dehydrierung des Guajens mit Selen.

Vorversuche zeigten, dass das Pikrat und das Styphnat der mit Phosphorsäure abgeschiedenen blauen Dehydrierungsprodukte nur durch oftmaliges Umkrystallisieren bis auf den erreichbaren Höchstmelzpunkt gebracht werden können. Die Analysenwerte solcher tiefer schmelzender Präparate waren aber dennoch richtig.

Analyse eines bei 85—86° schmelzenden Styphnats.

0,0980 g Subst. gaben 0,2037 g CO₂ und 0,0417 g H₂O

0,1195 g Subst. gaben 0,2485 g CO₂ und 0,0490 g H₂O

C₂₁H₂₁O₈N₃ Ber. C 56,89 H 4,74%

Gef. „ 56,71; 56,70 „ 4,73; 4,56%

Analyse eines bei 108—110° schmelzenden Pikrats.

0,1275 g Subst. gaben 0,2751 g CO₂ und 0,0544 g H₂O

C₂₁H₂₁O₇N₃ Ber. C 59,02 H 4,92%

Gef. „ 58,85 „ 4,76%

Es wurde daher eine fraktionierte Dehydrierung durchgeführt. 150 g Guajen wurden mit 180 g Selen 3 Tage im Metallbade von 260° am Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Äther versetzt, vom Selen abfiltriert und das gelöste Produkt im Vakuum destilliert. Der Siedepunkt des blauvioletten Öls lag bei 120—170° (15 mm). Beim Schütteln mit 150 cm³ tief siedendem Petroläther und 40 cm³ Phosphorsäure von d = 1,7 trat schon nach 10 Minuten Entfärbung der Petrolätherlösung ein. Aus der Phosphorsäureschicht wurden 13 g des bei 145—170° (12 mm) siedenden rohen Azulens erhalten. Das Pikrat schmolz nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 101—102°. Die nicht mit Phosphorsäure in Umsetzung getretenen Produkte wurden im Vakuum destilliert. Die erhaltenen 86 g sotten bei 125—129° (12 mm) als farbloses Öl und wurden in der beschriebenen Weise 18 Stunden bei 260° dehydriert. Man erhielt so 2 g des rohen Azulens, dessen Pikrat nach einmaligem Umlösen bei 107—108° schmolz. Die mit Phosphorsäure nicht in Reaktion getretenen und destillierten 79 g lieferten bei 36-stündiger Dehydrierung bei 260° wieder 2 g Azulen, das ein Pikrat vom Smp. 111—112° gab. Die jetzt wieder gewonnenen 72 g des farblosen Öls lieferten bei 96-stündigem Erhitzen mit Selen auf 300° 8 g Azulen, dessen Pikrat nach einmaligem Umkrystallisieren wieder bei 111—112° schmolz.

Die nicht an Phosphorsäure gebundenen 52 g lieferten nach der Destillation über Natrium und Kalium eine bei 125—128° (12 mm) siedende Hauptfraktion mit 85,4% C und 12,5% H, d₄¹⁵ = 0,914, n_D¹⁵ = 1,486.

Die Pikrate der verschiedenen Dehydrierungsoperationen wurden einzeln umkrystallisiert bis zur Erreichung eines Smp. von 111—112°. Das gesamte Produkt von diesem Schmelzpunkt wurde dann mit Ammoniak zerlegt, destilliert, von neuem ins Pikrat umgewandelt, dieses zweimal aus Alkohol umkrystallisiert und die ganze Operation

nochmals wiederholt. Der schliesslich erzielte höchste Schmelzpunkt war dann 114—115°. Aus diesem Pikrat wurden 4 g Kohlenwasserstoff regeneriert, der bei 170—171° (13 mm) sott. Die Farbe war tief blauviolett.

$$d_4^{21} = 0,9706$$

0,0796 g Subst. gaben 0,2653 g CO₂ und 0,0653 g H₂O

C₁₅H₁₈ Ber. C 90,90 H 9,10%

Gef. „ 90,85 „ 9,11%

Hydrierung des Se-Guajazulens zur Dekahydro-verbindung.

3,7 g aus reinstem Pikrat regeneriertes und zweimal sorgfältig destilliertes Se-Guajazulen wurden mit 0,5 g Platinoxid in 40 cm³ Essigester der katalytischen Hydrierung unterzogen. Entfärbung trat erst ein, nachdem etwa 3,5 Mol Wasserstoff aufgenommen waren. Zur vollständigen Hydrierung musste der Katalysator mit Luft aktiviert und die Lösung schwach erwärmt werden. Das Hydrierungsprodukt sott bei 130—131° (13 mm). Die konzentrierte Lösung desselben in Chloroform gab mit Tetranitromethan eine schwache Gelbfärbung, herrührend wohl von Spuren ungesättigter Verunreinigungen.

$$z_D = 0, d_4^{15} = 0,8798, n_D^{15} = 1,4783, M_D \text{ Ber. für } C_{15}H_{28} = 67,07, \text{ Gef. } = 67,00$$

0,1297 g Subst. gaben 0,4121 g CO₂ und 0,1568 g H₂O

C₁₅H₂₈ Ber. C 86,54 H 13,46%

Gef. „ 86,66 „ 13,53%

Dehydrierung mit Schwefel. 2,3 g des Dekahydro-Se-guajazulens wurden mit 5 Atomen Schwefel 8 Stunden von 180 bis 240° erhitzt. Das entstandene Azulen ist blauviolett gefärbt, ähnlich wie das Se-Guajazulen. Aus 1,7 g des destillierten Dehydrierungsprodukts wurden mit Phosphorsäure 0,2 g Rohazulen gewonnen. Das daraus hergestellte Pikrat und Styphnat erwiesen sich als identisch mit den entsprechenden Derivaten des Se-Guajazulens. Die Schmelzpunkte konnten zwar infolge zu geringer Substanzmenge nur bis einige Grade unterhalb der reinsten Präparate gebracht werden, die Mischproben lagen aber in der Mitte. Mit den Derivaten des S-Guajazulens wurden Schmelzpunktsdepressionen erhalten.

Herstellung des Dekahydro-chamazulens.

Das in bekannter Weise aus Kamillenöl über das Pikrat hergestellte und sorgfältig destillierte Azulen wurde in einer Menge von 0,7 g in 40 cm³ Essigester in Gegenwart von 0,3 g Platinoxid hydriert, wobei im Laufe eines Tages die für 5 Mol berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen war. Das farblose Hydrierungsprodukt siedet bei 119—120° (12 mm).

$d_4^{15} = 0,8808$, $n_D^{15} = 1,4776$, M_D Ber. für $C_{15}H_{23} = 67,07$, Gef. = 66,87

0,0969 g Subst. gaben 0,3069 g CO_2 und 0,1170 g H_2O

$C_{15}H_{28}$	Ber. C	86,54	H	13,46%
	Gef. „	86,38	„	13,52%

Gewinnung des Elemazulens.

Das bei der Dehydrierung des Elemens mit Selen entstandene Azulen wurde mit Phosphorsäure in der bekannten Weise ausgezogen¹⁾. Die Phosphorsäureverbindung wurde durch Eiswasser zersetzt und das Azulen in Äther aufgenommen. Man erhält so eine etwa 1-proz. Ausbeute, die annähernd die gleiche bleibt, wenn man die bei 100—125° (12 mm) siedenden Anteile des nicht mit Phosphorsäure reagierenden Dehydrierungsgemisches wiederholt mit Selen dehydriert.

Dieses Azulen wurde durch Erwärmen mit dem gleichen Gewicht Pikrinsäure und wenig Alkohol ins Pikrat übergeführt, das schwarz gefärbt ist und durch wiederholtes Umkrystallisieren auf einen Smp. von 110° gebracht werden konnte. Das Pikrat ist an Licht und Luft unbeständig; schon nach 1 Stunde war der Schmelzpunkt dabei auf 107° gesunken. Es wurde daher zur Analyse in einem dunklen Vakuumexsikkator getrocknet.

5,257 mg Subst. gaben 11,410 mg CO_2 und 2,50 mg H_2O

5,212 mg Subst. gaben 11,350 mg CO_2 und 2,47 mg H_2O

2,240 mg Subst. gaben 0,190 cm³ N_2 (18°, 764 mm)

2,870 mg Subst. gaben 0,245 cm³ N_2 (21°, 757 mm)

$C_{21}H_{21}O_7N_3$	Ber. C	59,02	H	4,92	N	9,8%
----------------------	--------	-------	---	------	---	------

Gef. „	59,19; 59,39	„	5,33; 5,31	„	10,00; 9,86%
--------	--------------	---	------------	---	--------------

Das aus dem Pikrat regenerierte Elemazulen ist nicht rein blau, wie z. B. das Chamazulen oder das S-Guajazulen, sondern deutlich violettblau, ähnlich dem Se-Guajazulen. Das Styphnat schmilzt bei etwa 87° und ist leicht zersetzlich.

Auch Elemen, das aus einem über das Phenylurethan gereinigten Elemol gewonnen war, gibt mit der gleichen Ausbeute Elemazulen, das durch Schmelzpunkt und Mischprobe des Pikrats identifiziert wurde.

Bestimmung der Sauerstoffzahlen bei einigen Azulen.

Ausführung: Zu etwa 0,05 g Azulen, suspendiert in 100 cm³ Wasser, werden 50 cm³ einer 0,4-n. alkalischen Kaliumpermanganatlösung zugefügt. Letztere Lösung enthält 12,7 g Kaliumpermanganat und 34 g Krystallsoda in 1 Liter. Das Gemisch wird unter oftmaligem Umschütteln 30 Minuten bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und dann am Wasserbade erhitzt. Die Dauer des Erhitzens ist unten für die einzelnen Versuche angegeben. Schliesslich wurde noch

¹⁾ A. 476, 87 (1929).

das Erhitzen unter Rühren mit der Turbine fortgesetzt. Nach dem Abkühlen werden 40 cm³ 30-proz. Phosphorsäure und dann etwa 25 cm³ 0,4-n. Oxalsäurelösung bis über den Punkt hinaus, wo Entfärbung eintritt, zugefügt und schliesslich mit einer 0,4-n. Permanganatlösung, die 4% Phosphorsäure enthält, zurücktitriert. In folgender Tabelle ist der so erhaltene Verbrauch von Sauerstoffatomen pro Mol Substanz, sowie die Dauer des Erhitzens angegeben. Mit dem Rühren wurde nach der 4. Stunde begonnen.

	10 Min.	20 Min.	1 St.	2 St.	3 St.	4 St.	5 St.	6 St.
S-Guajazulen . .	15,4	18,0	20,3	20,2		25,9		26,1
Se-Guajazulen . .			20,4	20,0			26,8	
Elemazulen . .			16,1	20,2	20,2		26,8	

Bestimmung des Parachors bei den Azulenen.

(Bearbeitet von H. A. Boekenoogen und H. W. Huyser.)

Die Oberflächenspannung wurde nach der Steighöhenmethode bestimmt. Bei allen Operationen wurde die Luft durch Kohlendioxyd verdrängt. Der Parachor wurde ausgerechnet nach der Formel

$$P = \frac{M}{d} \cdot \gamma^{\frac{1}{4}}$$

	<i>t</i>	γ	d_4^t	P
S-Guajazulen . .	23°	35,11	0,9712	496,8
	80°	30,23	0,9333	497,8
Se-Guajazulen . .	20°	35,09	0,9714	496,4
	61°	31,49	0,9437	497,4
	79°	30,04	0,9313	498,1
Elemazulen . .	19°	35,13	0,9735	495,5
	79°	30,19	0,9355	496,5
Chamazulen . .	19°	36,62	0,9867	494,0
	80°	31,63	0,9548	492,1

Aus den Atomkonstanten von Sugden¹⁾ ergibt sich für C₁₅H₁₈
| 5 = 495,8.

Oxydation von S-Guajazulen mit Kaliumpermanganat.

Zu 10 g zweimal über das Pikrat gereinigtem S-Guajazulen wurde bei etwa 10° soviel einer 4-proz. Kaliumpermanganatlösung unter Rühren mit der Turbine zugetropft, bis nur noch langsam

¹⁾ Soc. 125, 1179 (1924).

Entfärbung des Permanganats eintrat, wozu etwa 16 Stunden nötig waren und wobei etwa 19 Atome Sauerstoff verbraucht wurden. Das Oxydationsgemisch wurde durch Evakuieren von den flüchtigsten neutralen Anteilen befreit, die man in auf -80° gekühlten Vorlagen auffing. In diesem Destillat konnte Aceton über das p-Nitrophenylhydrazon (=2 g) durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt nachgewiesen werden.

Es wurde hierauf vom Braunstein abfiltriert und letzterer mit Wasser und Äther gründlich gewaschen. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure wurde mit Äther extrahiert und die getrocknete ätherische Lösung unter Verwendung eines hohen Siedeaufsatzes eingedampft. Zum Rückstand fügte man 100 cm³ Wasser und destillierte im Vakuum unter Erwärmen auf 100° zur Trockne. Diese Operation wird noch zweimal mit je 50 cm³ Wasser wiederholt. Dem mit 0,25-n. Bariumhydroxydlösung neutralisierten Destillat werden die neutralen Anteile mit Äther entzogen. Der Rückstand (0,05 g) nach dem Verdampfen des Äthers ist vollständig krystallisiert und schmilzt bei 95° . Umkrystallisieren zuerst aus wässrigem Alkohol und dann aus Methylalkohol erhöhte den Smp. auf $99-100^{\circ}$.

2,363 mg Subst. gaben 6,10 mg CO₂ und 1,32 mg H₂O

(C₄H₄O)_x Ber. C 70,6 H 5,9 %

Gef. „ 70,41 „ 6,25%

Infolge der geringen vorhandenen Menge konnte die Natur des Körpers nicht weiter aufgeklärt werden.

Die Lösung der Bariumsalze der flüchtigen Fettsäuren wurde auf etwa 6 cm³ eingedampft und dann weiter nach den Angaben von *R. D. Crowell*¹⁾ verarbeitet. Man versetzte die Bariumsalzlösung mit der äquivalenten Menge 4-n. Salzsäure, brachte das Ganze in einen 300 cm³ fassenden Scheidetrichter und wusch zunächst zweimal mit je 25 cm³ gesättigter Calciumchloridlösung, die 20 g Kaliumchlorid im Liter enthielt, nach und dann zweimal mit je 25 cm³ Petroleum, das vorher durch Schütteln mit Lauge und Wasser gereinigt war. Nach gutem Durchschütteln wurde die abgetrennte Petroleumschicht mit 10 cm³ der Calciumchloridlösung nachgewaschen. Die Calciumchloridlösung enthält die Essigsäure und das Petroleum die höheren Fettsäuren.

Die Petroleumschicht wurde nun mit 150 cm³ ausgekochtem Wasser versetzt und mit 0,25-n. Bariumhydroxydlösung titriert. Die wässrige Lösung wird abgetrennt und das Petroleum einigemal mit je 30 cm³ Wasser nachgewaschen. Zur Bariumsalzlösung werden nun 12,5 cm³ 50-proz. Schwefelsäure und 3 g Silbersulfat zugefügt, gut geschüttelt und filtriert. Zum Filtrat fügte man 40 cm³ 33-proz. Phosphorsäure zu und destillierte im Vakuum unter Durchleiten

¹⁾ Am. Soc. 40, 453 (1918).

kohlendioxydfreier Luft das Wasser aus einem Kolben mit Aufsatz ab. Diese Destillation wurde mit dem Rückstand viermal wiederholt unter jeweiligem Zusatz von 30 cm³ Wasser. Das Destillat wurde in einem mit Kältemischung gekühlten Kolben aufgefangen, woran eine mit Wasser beschickte Waschflasche angeschlossen war. Das ganze Destillat benötigte für die Neutralisation 40,52 cm³ 0,25-n. Natronlauge. Es wurde zur Trockne verdampft und der Rückstand bei 200° zur Gewichtskonstanz getrocknet, wonach er 1,086 g betrug. Das Äquiv.-Gew. des Salzes war also 107 (ber. fürs Natriumsalz der Isobuttersäure 110). Bezogen auf den oxydierten Kohlenwasserstoff waren 0,3 Mol Isobuttersäure entstanden.

Zum sicheren Nachweis wurde die Isobuttersäure ins Anilid verwandelt. Dazu versetzte man das Natriumsalz mit der berechneten Menge Salzsäure, extrahierte im Extraktionsapparat mit alkoholfreiem Äther und verdampfte die getrocknete ätherische Lösung unter Anwendung eines Siedeaufsatzes. Der Extrakt wurde mit etwas Thionylchlorid am Wasserbade auf etwa 60° erwärmt und dann allmählich soviel Thionylchlorid zugesetzt, bis ein erneuter Zusatz keine Gasentwicklung mehr zur Folge hat. Die ätherische Lösung wird dann mit überschüssigem Anilin versetzt und das entstandene Gemisch von Isobuttersäure-anilid und Thionyl-anilin zur Zersetzung des letzteren 48 Stunden mit 8-proz. Salzsäure geschüttelt. Nach dem Verdampfen des Äthers erhielt man 1,7 g Anilid, das schon in rohem Zustand bei 103—104° schmolz, beim Umkrystallisieren seinen Schmelzpunkt nicht änderte und mit synthetischem Isobuttersäure-anilid keine Depression des Schmelzpunktes gibt.

Die oben erhaltene Calciumchloridlösung wurde mit Salzsäure angesäuert, mit Äther erschöpfend extrahiert und der Extrakt wie oben in Gegenwart von Phosphorsäure destilliert. Zur Neutralisation des Destillats waren nötig 45,82 cm³ 1-n. Natronlauge. Das Gewicht des getrockneten Natriumsalzes betrug 3,754 g, dessen Äquiv.-Gew. war also 82 (ber. für Natriumacetat 82). Die so gefundene Menge der Essigsäure betrug 0,9 Mol. Daraus wurden in der oben beschriebenen Weise 2,1 g Acetanilid erhalten, das schon roh bei 113—114° schmolz und nach dem Umkrystallisieren durch eine Mischprobe mit Acetanilid identifiziert werden konnte.

Das anfangs erhaltene Gemisch der nicht mit Wasserdampf flüchtigen Produkte wurde mit Lauge schwach alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert. Der Extrakt wird mit Calciumcarbonat behandelt, wobei die vorhandene Oxalsäure niedergeschlagen wird. Sie kann aus dem Niederschlag durch Ansäuern mit Salzsäure und Extrahieren in Freiheit gesetzt werden. Der erhaltene Extrakt krystallisierte vollständig und verbrauchte bei der Titration 48,0 cm³ n. Kaliumpermanganatlösung, entsprechend etwa 0,5 Mol Oxalsäure.

Das Filtrat vom Calciumoxalat wurde wieder angesäuert und extrahiert; die so erhaltenen 0,7 g Extrakt krystallisierten nicht.

Da noch besonders auf die etwaige Anwesenheit von Dimethylmalonsäure geprüft werden sollte, so sei erwähnt, dass dieselbe ein lösliches Calciumsalz liefert. Sie sollte bei der Permanganattitration nicht angegriffen werden. Speziell geprüft wurde auf Dimethylmalonsäure durch Erwärmen der konzentrierten Calciumsalzlösung, wobei sich das in der Hitze schwerlösliche Calciumsalz derselben hätte abscheiden müssen.

Zur weiteren Kontrolle dieser Resultate wurden Dimethylmalonsäure und Isobuttersäure in der beschriebenen Weise mit Kaliumpermanganat behandelt, um zu sehen, ob dabei Aceton gebildet wird.

5 g Dimethylmalonsäure wurden mit Alkali neutralisiert und blieb 2 Tage mit Permanganatlösung stehen. Der Verbrauch war danach 22 cm³ einer 5-proz. Lösung. Aceton war keines entstanden. Die Isobuttersäurefraktion verbrauchte 1,66 cm³ n. Natronlauge, entsprechend 0,1 Mol.

1 g Isobuttersäure wurde neutralisiert und mit 10 cm³ 5-proz. Kaliumpermanganatlösung versetzt, die nach 24 Stunden verbraucht waren. Erneut zugesetzte 10 cm³ Permanganatlösung waren wieder nach 24 Stunden entfärbt. Bei der Aufarbeitung wurde kein Aceton gefunden.

Oxydation von Se-Guajazulen mit Kaliumpermanganat.

In der gleichen Weise wurden 3,4 g Se-Guajazulen oxydiert und weiter verarbeitet. Die dabei verbrauchte Permanganatmenge entsprach 17,3 Sauerstoffatomen. An Oxydationsprodukten wurden isoliert:

- a) 0,3 g Aceton-p-nitrophenylhydrazon.
- b) 0,4 Mol Isobuttersäure. Zur Neutralisation waren 5,61 cm³ n. Natronlauge nötig, und das Gewicht des Natriumsalzes betrug 0,6319 g, woraus sich ein Äquivalentgewicht von 112 berechnet. Das Anilid schmolz bei 103—104°.
- c) 1,5 Mol Essigsäure. Zur Neutralisation waren 25,4 cm³ n. Natronlauge nötig. Das Gewicht des Natriumsalzes betrug 2,082 g und das Äquivalentgewicht des letzteren 82.
- d) Die Spuren erhaltener neutraler Bestandteile krystallisierten teilweise, konnten jedoch infolge der geringen Menge nicht näher untersucht werden.
- e) 1,5 Mol Oxalsäure.
- f) 0,05 g nicht mit Wasserdampf flüchtige andere Säuren, die nicht näher untersucht werden konnten. Dimethylmalonsäure war nicht nachzuweisen.

Oxydation von Chamazulen mit Kaliumpermanganat.

1,3 g Chamazulen verbrauchten in analoger Weise oxydiert in 6 Stunden 17 Atome Sauerstoff. Unter den mit Wasserdampf flüchtigen Stoffen konnte kein Aceton nachgewiesen werden. Zur Neutralisation der Isobuttersäurefraktion waren nur 0,14 cm³ n. Natronlauge nötig, während das Gewicht der Natriumsalze 0,106 g betrug. Es scheint also keine Isobuttersäure entstanden zu sein.

Für die Neutralisation der Essigsäure waren 7,09 cm³ n. Natronlauge nötig, das Gewicht des Natriumacetats war 0,5984, entsprechend 1,1 Mol.

Bei den nicht mit Wasserdampf flüchtigen Oxydationsprodukten wurden 0,05 g neutraler, teilweise krystallisierender Produkte beobachtet. Von den sauren Anteilen gaben 0,1 g lösliche Calciumsalze. Aus den unlöslichen Calciumsalzen erhielt man 0,5 Mol Oxalsäure, entsprechend dem Verbrauche von 6,64 cm³ n. Permanganatlösung. Dimethyl-malonsäure war nicht anwesend.

Oxydation von Elemazulen mit Kaliumpermanganat.

1,5 g Substanz verbrauchten in 6 Stunden 17,5 Atome Sauerstoff. Erhalten wurden folgende Oxydationsprodukte:

- a) 0,2 g Aceton-p-nitrophenyl-hydrazon.
- b) 0,62 Mol Isobuttersäure. Zur Neutralisation waren 4,64 cm³ n. Natronlauge nötig, das Gewicht des Natriumsalzes betrug 0,501 g und das Äquivalentgewicht war 109. Smp. des Anilids 103—104°.
- c) 1,3 Mol Essigsäure. Für die Titration wurden 9,9 cm³ n. Natronlauge verbraucht, das Gewicht des Natriumsalzes war 0,802 g, das Äquivalentgewicht 81.
- d) Spuren neutraler Bestandteile.
- e) 1,5 Mol Oxalsäure, zu deren Titration 22,4 cm³ n. Permanganatlösung nötig waren.
- f) 0,1 g Säure aus löslichem Calciumsalz. Dimethyl-malonsäure wurde nicht beobachtet.

Ozonisation des S-Guajazulens.

3 g Substanz wurden in 50 cm³ reinem Kohlenstofftetrachlorid bei 0° mit etwa 6-proz. Ozon behandelt. Nach 3 Stunden war Entfärbung der Lösung eingetreten. Nach der Sättigung wurden 10 cm³ Wasser zugefügt, wonach man einige Zeit am Rückfluss kochte und dann einen Teil des Lösungsmittels abdestillierte. Im Destillate wurde der wässrige Anteil vom Kohlenstofftetrachlorid getrennt und letzteres wiederholt mit Wasser ausgeschüttelt. Im Rückstand wurden auch Wasser und Kohlenstofftetrachloridlösung getrennt und letztere nochmals mit Ozon gesättigt. Die Lösung wurde wieder mit Wasser erhitzt und ein Teil davon abdestilliert. In den flüchtigen Anteilen wurde mit p-Nitro-phenylhydrazin-chlorhydrat Aceton nachgewiesen. Formaldehyd war nicht zu beobachten.

Die flüchtigen Säuren wurden in der oben bei der Permanganatoxydation beschriebenen Weise verarbeitet. Für die Neutralisation der Isobuttersäurefraktion waren 2,50 cm³ n. Natronlauge nötig; das Gewicht des Natriumsalzes war 0,2695, entsprechend 0,2 Mol. Das Anilid schmolz bei 103—104°. Die aus der Calciumchloridlösung erhaltenen Säuren verbrauchten 28,08 cm³ n. Natronlauge. Durch Titration mit Kaliumpermanganat, wobei 14,8 cm³ einer n. Lösung verbraucht wurden, konnte die Anwesenheit von 1 Mol Ameisensäure nachgewiesen werden. Die Menge Essigsäure beträgt somit 0,8 Mol.

Prüfung einiger Azulene auf Vitamin-A-Eigenschaften.

Azulen, S- und Se-Guajazulen wurden in hydriertem Fett gelöst und Ratten und Mäusen genau dosiert per os gegeben. In Dosen bis zu 2,5 mg pro die wurde die Xerophthalmie der Tiere nicht geheilt. Das Gewicht derselben nahm beständig ab und sie gingen sämtlich ein. Ebenso wenig war die Kolpokeratose kastrierter, weiblicher Vitamin-A-frei gefütterter Ratten zu beeinflussen. Mit Normalfutter ernährte Tiere vertrugen die Präparate gut.

Die Untersuchungen wurden im pharmakolog. Laboratorium der *Gesellschaft für Chemische Industrie* in Basel ausgeführt, wofür auch hier bestens gedankt sei.

Die Mikroanalysen sind von Herrn Dr. M. Furter ausgeführt.

Utrecht, Organisch-chemisches Laboratorium der Universität.

Polyterpene und Polyterpenoide LVII¹⁾. Zur Kenntnis des Guajols

von L. Ruzicka und A. J. Haagen-Smit

(27. VIII. 31.)

Infolge der Überführbarkeit des Guajols beim Erhitzen mit Schwefel oder Selen in Azulene¹⁾ haben Bestrebungen zur Konstitutionsaufklärung dieses Sesquiterpenalkohols besonderes Interesse gewonnen. Nach den älteren Untersuchungen scheint das Guajol ein bicyclischer tertiärer Sesquiterpenalkohol zu sein.

Der bicyclische Bau des Guajols ist bisher hauptsächlich durch die Bestimmung der Molekularrefraktion²⁾ des Alkohols selbst gestützt, ferner durch die Molekularrefraktion des bei der Wasserabspaltung entstehenden Sesquiterpens. Da jedoch die Wasserabspaltung aus Guajol ziemlich schwer vor sich geht³⁾, so muss vorläufig dahingestellt bleiben, ob das Kohlenstoffgerüst des Guajens noch mit dem des Guajols vollständig übereinstimmt oder ob nicht mit diesem Übergang Umlagerungen verbunden sind. Zur weiteren Stütze der bicyclischen Natur des Guajols wäre die katalytische Hydrierung zum gesättigten Dihydro-guajol erwünscht, da *Semmler* und *Risse*⁴⁾ bei der Hydrierung des Guajols mit Platin in Eisessiglösung das Tetrahydro-guajen erhielten, wobei die Öffnung eines vielleicht im Guajol anwesenden labilen Ringes möglich gewesen wäre⁵⁾. Wir haben daher die katalytische Hydrierung des Guajols in einem neutralen Lösungsmittel (Cyclohexan) in Gegenwart des

¹⁾ LVI. Mitt. Helv. **14**, 1104 (1931).

²⁾ *Semmler*, B. **47**, 2074 (1914).

³⁾ Vgl. dazu Helv. **6**, 862 (1923) und **9**, 134 (1926).

⁴⁾ B. **46**, 2305 (1913).

⁵⁾ Vgl. z. B. die Sprengung des Dreiringes in α -Santalol, *Semmler* und *Risse*, B. **46**, 2306 (1913).

Prüfung einiger Azulene auf Vitamin-A-Eigenschaften.

Azulen, S- und Se-Guajazulen wurden in hydriertem Fett gelöst und Ratten und Mäusen genau dosiert per os gegeben. In Dosen bis zu 2,5 mg pro die wurde die Xerophthalmie der Tiere nicht geheilt. Das Gewicht derselben nahm beständig ab und sie gingen sämtlich ein. Ebenso wenig war die Kolpokeratose kastrierter, weiblicher Vitamin-A-frei gefütterter Ratten zu beeinflussen. Mit Normalfutter ernährte Tiere vertrugen die Präparate gut.

Die Untersuchungen wurden im pharmakolog. Laboratorium der *Gesellschaft für Chemische Industrie* in Basel ausgeführt, wofür auch hier bestens gedankt sei.

Die Mikroanalysen sind von Herrn Dr. M. Furter ausgeführt.

Utrecht, Organisch-chemisches Laboratorium der Universität.

Polyterpene und Polyterpenoide LVII¹⁾. Zur Kenntnis des Guajols

von L. Ruzicka und A. J. Haagen-Smit

(27. VIII. 31.)

Infolge der Überführbarkeit des Guajols beim Erhitzen mit Schwefel oder Selen in Azulene¹⁾ haben Bestrebungen zur Konstitutionsaufklärung dieses Sesquiterpenalkohols besonderes Interesse gewonnen. Nach den älteren Untersuchungen scheint das Guajol ein bicyclischer tertiärer Sesquiterpenalkohol zu sein.

Der bicyclische Bau des Guajols ist bisher hauptsächlich durch die Bestimmung der Molekularrefraktion²⁾ des Alkohols selbst gestützt, ferner durch die Molekularrefraktion des bei der Wasserabspaltung entstehenden Sesquiterpens. Da jedoch die Wasserabspaltung aus Guajol ziemlich schwer vor sich geht³⁾, so muss vorläufig dahingestellt bleiben, ob das Kohlenstoffgerüst des Guajens noch mit dem des Guajols vollständig übereinstimmt oder ob nicht mit diesem Übergang Umlagerungen verbunden sind. Zur weiteren Stütze der bicyclischen Natur des Guajols wäre die katalytische Hydrierung zum gesättigten Dihydro-guajol erwünscht, da *Semmler* und *Risse*⁴⁾ bei der Hydrierung des Guajols mit Platin in Eisessiglösung das Tetrahydro-guajen erhielten, wobei die Öffnung eines vielleicht im Guajol anwesenden labilen Ringes möglich gewesen wäre⁵⁾. Wir haben daher die katalytische Hydrierung des Guajols in einem neutralen Lösungsmittel (Cyclohexan) in Gegenwart des

¹⁾ LVI. Mitt. Helv. **14**, 1104 (1931).

²⁾ *Semmler*, B. **47**, 2074 (1914).

³⁾ Vgl. dazu Helv. **6**, 862 (1923) und **9**, 134 (1926).

⁴⁾ B. **46**, 2305 (1913).

⁵⁾ Vgl. z. B. die Sprengung des Dreiringes im α -Santalol, *Semmler* und *Risse*, B. **46**, 2306 (1913).

energisch wirkenden Platinoxidkatalysators von *Adams* vorgenommen. Es gelang uns so, das noch unbekannte Dihydro-guajol vom Smp. 79—80° zu erhalten. Es wurde aber nebenbei doch auch teilweise Bildung von hydriertem Sesquiterpen beobachtet. Auch das durch Einwirkung von Ameisensäure auf Guajol¹⁾ hergestellte Guajen konnte durch den Platinoxidkatalysator in Cyclohexanlösung bis zum Tetrahydro-guajen hydriert werden. In beiden Fällen ist eine vollständige Wasserstoffaufnahme nur mühsam zu bewerkstelligen.

Als Einleitung zu einem systematischen Abbau des Guajols haben wir zwei Oxydationsreaktionen, die schon *Semmler* und *Mayer*²⁾ auf Guajol übertragen hatten, von neuem untersucht. Diese beiden Forscher erhielten bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf eine wässrige Acetonlösung des Guajols einen bei 210—211° schmelzenden Körper, dem sie auf Grund einer Analyse die Formel $C_{15}H_{28}O_3$ erteilen und ihn als ein Glycerin, entstanden durch normale Addition von zwei Hydroxylgruppen an die Doppelbindung des Guajols, ansprechen. *Semmler* und *Mayer* liessen ferner Ozon auf eine Eisessiglösung des Guajols einwirken und untersuchten eingehender nur die neutralen Spaltprodukte. Es wurden darunter zwei Körper etwas näher charakterisiert: ein Oxyd der Formel $C_{14}H_{26}O^3)$ vom Sdp. 138—144° (7 mm) und ein Ketolacton⁴⁾ $C_{15}H_{24}O_3$ vom Sdp. 204—212° (7 mm). Der erste Körper lässt sich über Natrium unzersetzt destillieren und gibt kein Semicarbazon, der letztere löst sich beim Schütteln in Lauge langsam auf und wird beim Ansäuern und Destillieren der erhaltenen Säure wieder unverändert regeneriert.

Wir haben die Ozonisation des Guajols in Petrolätherlösung durchgeführt. Vollzieht man die Spaltung des Ozonids durch Erwärmen mit Wasser und entfernt nachher aus der Petrolätherlösung der Spaltprodukte die sauren Anteile durch Schütteln mit Sodalösung, so krystallisiert aus der eingengten Petrolätherlösung ein Körper aus, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 218° schmilzt und der Analyse nach die Formel $C_{15}H_{26}O_3$ besitzt. Es scheint hier ein Dioxy-oxyd vorzuliegen, da weder mit Hydroxylamin noch mit Semicarbazid eine Umsetzung eintritt und nach der Methode von *Zerewitinoff* zwei Hydroxylgruppen angezeigt werden. Der Oxydsauerstoff hat keine Peroxydnatur, da Kaliumjodid in alkoholischer oder Eisessiglösung nicht angegriffen wird. Die Hydroxylgruppen sind wohl tertiär gebunden, da mit Phtalsäure-anhydrid bei 130° keine Phtalestersäure gebildet wird. Auch von Zinkstaub

¹⁾ Vgl. dazu *Helv.* **6**, 862 (1923) und **9**, 134 (1926).

²⁾ *B.* **45**, 1391 (1912).

³⁾ In der Abhandlung ist infolge eines Druckfehlers $C_{14}H_{26}O_3$ angegeben.

⁴⁾ Die Ketogruppe wurde allerdings nicht nachgewiesen. Die Funktion des dritten Sauerstoffs bleibt also ungewiss.

in Eisessiglösung bei Zimmertemperatur wird der Körper nicht angegriffen, beim Erwärmen auf 60° wird er dagegen unter Verlust von 2 Mol Wasser in ein zweifach ungesättigtes Oxyd $C_{15}H_{22}O$ umgewandelt, das aus dem Körper $C_{15}H_{26}O_3$ auch schon beim Kochen mit 0,1-n. alkoholischer Lauge ohne nennenswerten Laugeverbrauch sehr glatt gebildet wird. Das Oxyd $C_{15}H_{22}O$ reagiert weder mit Hydroxylamin noch mit Semicarbazid, lässt sich über Natrium unzer setzt destillieren und gibt mit Methyl-magnesiumjodid kein Methan. Durch katalytische Hydrierung entsteht daraus das gesättigte Oxyd $C_{15}H_{26}O$, das den eben erwähnten Reagentien gegenüber das gleiche Verhalten zeigt, wie der nicht hydrierte Körper.

Dieses Oxyd $C_{15}H_{22}O$ ist ferner in reichlicher Menge enthalten in den tiefsiedenden neutralen Spaltprodukten des Guajol-ozonids. Das so isolierte Präparat besass die gleichen Daten wie das aus dem Körper $C_{15}H_{26}O_3$ gewonnene, die in folgender Tabelle zusammen mit den von *Semmler* und *Mayer* für ihr Oxyd der angeblichen Formel $C_{14}H_{20}O$ gefundenen angegeben sind.

	Sdp.	d_4^{15}	n_D^{15}	% C	% H
Oxyd aus $C_{15}H_{26}O_3$ ¹⁾	140–141° (15 mm)	1,008	1,5295	82,27	10,10
Oxyd direkt mit Ozon ¹⁾	141–142° (15 mm)	1,007	1,5295	82,32	10,02
Oxyd mit Ozon von <i>Semmler</i> u. <i>Mayer</i> ²⁾	138–144° (7 mm)	1,004	1,5298	82,50	9,86

Man ersieht daraus ohne weiteres, dass auch *Semmler* und *Mayer* das gleiche Präparat, vermutlich in etwas weniger reiner Form, in den Händen hatten. Auf Grund der Analysenwerte könnte übrigens kaum zwischen den beiden Formeln entschieden werden, da die berechneten Werte zu nahe beieinander liegen:

$C_{15}H_{22}O$ (218,2)	Ber. C 82,57	H 10,10%
$C_{14}H_{20}O$ (204,2)	„ „ 82,35	„ 9,80%

Entscheidend war für die Wahl der ersteren Formel die Bildung des Oxyds aus dem Körper $C_{15}H_{26}O_3$. Die Ähnlichkeit des letzteren mit dem von *Semmler* und *Mayer* bei der Oxydation mit Permanganat erhaltenen angeblichen Glycerin $C_{15}H_{23}O_3$ legte die Prüfung der Frage nahe, ob nicht beide identisch seien. Wir haben daher die Oxydation des Guajols mit Permanganat nach den Angaben von *Semmler* und *Mayer* wiederholt und erhielten dabei genau den gleichen Körper

¹⁾ Die angegebenen Zahlen für C und H sind Durchschnittswerte mehrerer Analysen.

²⁾ Die hier angegebenen Werte für d und n_D sind aus den Originalwerten von 20° umgerechnet.

$C_{15}H_{26}O_3$, wie bei der Ozonisation. Die Identität folgt aus Schmelzpunkt, Mischprobe, Analysenwerten und $[\alpha]_D$, die in beiden Fällen genau bei $+7,1^\circ$ (in Eisessig) liegt. Zur Orientierung sind in folgender Tabelle die Analysenwerte und die für die erwähnten beiden Formeln berechneten angegeben. Ausserdem fügen wir auch die Werte für die Formel $C_{14}H_{24}O_3$ an, die ohne weiteres zeigen, dass die Formel C_{14} für das Oxyd nicht in Betracht kommt.

	Smp.	% C	% H
Aus der Ozonisation ¹⁾	218°	70,58	10,44
Aus der Permanganatoxydation ¹⁾ .	218°	70,85	10,41
Dto. von <i>Semmler</i> und <i>Mayer</i> .	211°	70,64	10,87 ²⁾
Ber. für $C_{15}H_{26}O_3$ (254,2)		70,82	10,30
„ „ $C_{15}H_{28}O_3$ (256,2)		70,28	11,01
„ „ $C_{14}H_{24}O_3$ (240,2)		69,93	10,07

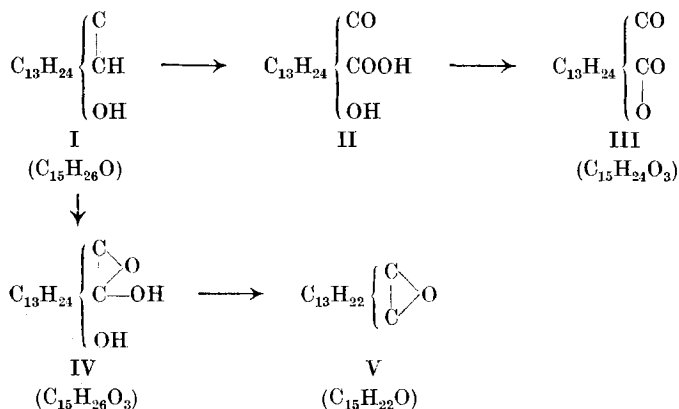
Der durch Oxydation mit Permanganat hergestellte Körper $C_{15}H_{26}O_3$ gibt übrigens beim Kochen mit alkoholischer Lauge gleichfalls unter Wasserabspaltung das Oxyd $C_{15}H_{22}O$.

Die anderen Ozonidsplaltprodukte des Guajols konnten bisher nicht in reiner Form erhalten werden. Die bei $160\text{--}170^\circ$ (0,7 mm) siedende neutrale Fraktion besitzt, in Übereinstimmung mit den Angaben von *Semmler* und *Risse*, die ungefähre Zusammensetzung $C_{15}H_{24}O_3$, ist aber beim Kochen mit Alkali nur teilweise verseifbar. Die dabei entstehenden Produkte siedeln sehr unscharf. Die Hauptmenge der destillierbaren sauren Ozonidsplaltprodukte siedet bei $170\text{--}190^\circ$ (0,7 mm) und besitzt dann etwa die gleiche Zusammensetzung wie die erwähnte neutrale hochsiedende Fraktion. Bei der Destillation gehen jedoch $\frac{2}{3}$ der ursprünglich sauren Produkte in einen in kalter Natronlauge bei kurzem Digerieren nicht löslichen Anteil (wohl Lacton) über, der die ungefähre Zusammensetzung $C_{15}H_{24}O_3$ aufweist. Das eine Drittel, das sich in Lauge löst, weist nach der Destillation die ungefähre Zusammensetzung $C_{15}H_{26}O_4$ auf. Es ist natürlich klar, dass das „Lacton $C_{15}H_{24}O_3$ “ sowohl im sauren wie im neutralen Anteil enthalten ist, da es sich in Alkali bei kurzem Digerieren in der Kälte nur teilweise löst.

Die Entstehung eines Ketolactons der Formel $C_{15}H_{24}O_3$ aus Guajol liesse sich gut verstehen, wenn man sich die Formel des Guajols nach dem Schema I aufgelöst denkt, woraus unter Zwischenbildung von II das Ketolacton III entstehen müsste.

¹⁾ Die angeführten Zahlen für C und H sind Durchschnittswerte mehrerer Analysen.

²⁾ Es liegt wohl ein zu hoher H-Wert vor.



Zur Erklärung der Bildung des Dioxy-oxyds $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_3$ und des Oxyds $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}$ könnte man die Formeln IV und V heranziehen, es kämen aber dafür auch noch andere Möglichkeiten in Betracht. Erst der weitere Abbau in den begonnenen Richtungen wird da zu entscheiden erlauben.

Experimenteller Teil.

Über die Bereitung des Guajols¹⁾.

Das Guajakholzöl des Handels (bezogen von der Firma *Schimmel & Co.*, das bei Zimmertemperatur vollständig erstarrt ist, wird in kleine Stücke geschnitten und 24 Stunden mit dem gleichen Volumen Äther geschüttelt. Der abgeschiedene Krystallbrei wurde abfiltriert und durch Abpressen in einer hydraulischen Presse von dem grössten Teil der Mutterlauge befreit. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wird der gelöste Anteil nach mehreren Monaten wieder fest und lieferte beim Auspressen noch eine erhebliche Menge Guajol.

Das rohe Guajol wurde zweimal aus Alkohol umkrystallisiert, wonach es einen Smp. von 91° aufwies. Zur alkoholischen Mutterlauge wurde in der Wärme soviel Wasser zugefügt, dass bei 50° noch eben alles gelöst war²⁾, wonach man beim Erkalten wieder Guajol erhielt. Das Filtrat wurde mit Wasser ganz gefällt und das abgeschiedene Öl monatelang unter Luftabschluss aufbewahrt, worauf es fest wurde und beim Auspressen wieder Guajol lieferte. Die Reinigung durch Aufstreichen auf Tonteller³⁾ ist bei der Verarbeitung grösserer Mengen nicht empfehlenswert, da es schwer ist, so die öligen Anteile gut zu entfernen, und da das Guajol durch Autoxydation teilweise

¹⁾ Es handelt sich hier um die für die Verarbeitung grösserer Mengen zweckmässig abgeänderte Vorschrift von *Gandurin*, B. **41**, 4359 (1908).

²⁾ Nach *Semmler* und *Risse*, B. **46**, 2305 (1913).

³⁾ Nach *Wallach*, A. **279**, 395 (1894).

verschmiert. Reines Guajol muss unter vollständigem Luftabschluss aufbewahrt werden, da es sich sonst durch Autoxydation zu verflüssigen beginnt.

Ozonisation des Guajols.

Die Ozonisation des Guajols wurde in Portionen zu 25 g, gelöst in 200 cm³ Petroläther, unter Eiskühlung bis zur Beständigkeit gegen Brom ausgeführt. Das Ozonid schied sich als zähe Masse aus. Zur Entfernung des überschüssigen Ozons wurde durch die Lösung $\frac{1}{4}$ Stunde Luft durchgesaugt; dann fügte man 250 cm³ Wasser zu und destillierte den Petroläther ab. Das Ozonid wurde durch 4-stündiges Erhitzen am kochenden Wasserbade zersetzt. Wiederholte Vorversuche zeigten, dass man bei der Aufarbeitung einen neutralen krystallisierten Stoff vom Smp. 218° erhalten kann, der schon bei längerem Schütteln mit verdünnter Natronlauge unter Verflüssigung Wasser abspaltet. Da die Ausbeute an diesem Stoff bei Trennung des Gemisches mittels Natronlauge sank, so wurde die ätherische Lösung der Spaltprodukte mit Sodalösung geschüttelt. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels nahm man die neutralen Anteile in Petroläther auf, wobei sich reichlich Krystalle abschieden, die abfiltriert wurden. Nach mehrtägigem Stehen schieden sich aus der Mutterlauge noch mehr Krystalle ab. Es wurden so aus 350 g Guajol insgesamt 30 g derselben gewonnen. Deren Smp. lag in rohem Zustande bei 210°. Nach Abtrennung der Hauptmenge dieses empfindlichen Körpers wurde die Petrolätherlösung mit Lauge gewaschen und letztere mit der anfangs erhaltenen Sodalösung vereinigt.

Über die neutralen, nicht krystallinischen Ozonidspaltprodukte des Guajols.

Die in Petroläther löslichen neutralen Bestandteile betrugen etwa 180 g und wurden einer wiederholten fraktionierten Destillation unterworfen. Neben über 80 g Destillationsrückstand wurden folgende Fraktionen aufgefangen:

- 1) 138—141° (15 mm), 19 g, 2) 141—142° (15 mm), 11 g, 3) 142—155° (15 mm), 10 g,
4) 155—165° (15 mm), 10 g, 5) 150—180° (0,5 mm), 30 g.

Die Fraktion 2 wurde analysiert.

0,1908 g Subst. gaben 0,5761 g CO₂ und 0,1750 g H₂O

C ₁₅ H ₂₂ O	Ber. C	82,49	H	10,17%
	Gef. „	82,34	„	10,26%

Die Daten der Fraktion 2 waren:

$$d_4^{15} = 1,0068, \quad n_D^{15} = 1,5295$$

Die Fraktion 5 der neutralen Anteile wurde noch zweimal fraktioniert destilliert, wobei keine scharf siedende Fraktion erhalten

werden konnte, und dann die zwei bei 155—160° und bei 170—174° (0,7 mm) siedenden Anteile analysiert.

Fraktion Sdp. 155—160°:	C 69,4	H 9,0%
„ „ 170—174°:	„ 71,1	„ 9,0%
Ber. für C ₁₅ H ₂₆ O ₃ :	„ 70,8	„ 10,3%
„ „ C ₁₅ H ₂₄ O ₃ :	„ 71,4	„ 9,5%

Diese Fraktionen zeigen schon beim Kochen mit 0,1-n. alkoholischer Lauge eine beträchtliche Verseifungszahl, die von der Dauer des Erhitzens abhängig war. Es wurden daher die gesammelten hochsiedenden Anteile 1 Stunde mit 10-proz. alkoholischer Kalilauge gekocht und dann auf saure und neutrale Bestandteile aufgearbeitet, wobei etwa 40% Säuren erhalten wurden. Beide Anteile siedeten unscharf, der saure von 160—180° (1,9 mm) und der neutrale von 120—160° (1,5 mm). Der Siedepunkt des letzteren ist also durch die Laugebehandlung gesunken. Beide Anteile gaben kein krystallisiertes Semicarbazon. Beim Kochen der neutralen Fraktionen mit überschüssiger alkoholischer Lauge tritt kein Alkaliverbrauch mehr ein. Die bei 140—160° siedende neutrale Fraktion zeigte C 69,0 und H 9,1%.

Über die sauren Ozonidspaltprodukte des Guajols.

Der Soda- und der Laugeauszug wurde nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Äther ausgezogen und das erhaltene Gemisch bei 0,7 mm fraktioniert. Neben einem Destillationsrückstand von 90 g wurden folgende Anteile abgetrennt, wovon hier in einer Tabelle der Siedepunkt, das Gewicht, die Analysenwerte, das bei 3-stündigem Kochen mit 0,1-n. alkoholischer Kalilauge beobachtete Äquivalentgewicht (entsprechend den Carboxyl- und Lactongruppen des Gemisches) und schliesslich der in der Kälte titrierbare Teil davon (also der Gehalt des Gemisches an Carboxylgruppen) in Prozenten des Äquivalent-Gewichts angegeben sind.

Frakt.	g	Sdp. bei 0,7 mm	% C	% H	Äquiv.-Gew. (Carboxyl- u. Lacton- gruppen)	Davon % als Carboxyl- Gruppen
1	7	110—155°	—	—	—	—
2	2,5	155—170°	70,6	9,2	285	53%
3	14,5	170—178°	70,9	9,2	255	40%
4	21,5	178—188°	69,8	9,4	240	61%
5	9,0	188—205°	68,6	9,5	217	39%
6	7,0	205—215°	66,1	9,4	192	39%
Ber. für C ₁₅ H ₂₄ O ₃			71,4	9,5	254	
„ „ C ₁₅ H ₂₆ O ₄			66,7	9,6	135	
					(als Dicarbonsäure)	

Die die Hauptmenge des Destillats ausmachenden Fraktionen 3 und 4 wurden noch etwas eingehender untersucht.

Fraktion 3. Die Substanz wurde nach Zusatz von 20 cm³ Alkohol mit n. Sodalösung in Gegenwart von Phenolphthalein titriert und dann das Neutrale durch Versetzen mit Wasser und Ausziehen mit Äther abgetrennt. Die Sodalösung wurde mit Salzsäure angesäuert und die abgeschiedene Säure in Äther aufgenommen. Da bei dieser Behandlung immer etwas Lacton mittitriert wird, wurde diese Behandlung mit der erhaltenen Säure wiederholt. Man erhielt so schliesslich 4,5 g Säure und 9 g Lacton. Der saure Anteil sott bei 165—175° (1 mm). Die Analysenwerte waren 67,0% C und 9,5% H, das Äquivalent-Gewicht bei 3-stündigem Kochen mit 0,1-n. alkoholischer Lauge 259, wovon 87% kalt neutralisierbar waren, also Carboxylgruppen entsprach. Der in Sodalösung unlösliche, also Lactonanteil, siedet bei 145—175° (0,7 mm), weist 70,7% C und 9,2% H auf, das Äquivalent-Gewicht bei 3-stündigem Kochen mit 0,1-n. alkoholischer Lauge war 254, während bei direkter Titration kein Alkaliverbrauch beobachtet wurde. Wird die Substanz mit überschüssiger 0,1-n. Salzsäure versetzt, und nach 5 bzw. 15 Minuten mit Lauge zurücktitriert, so wird nach diesen Zeiten eine 55-, bzw. 75-proz. Zurückbildung der Lactongruppen beobachtet.

Fraktion 4. Hier wurde nur der saure Anteil untersucht. Die erhaltenen 5 g sotten bei 155—163° (0,5 mm). Das Äquivalent-Gewicht bei direkter Titration war 235 und beim Kochen mit überschüssiger Lauge wurde kein Alkaliverbrauch beobachtet. Nach mehrstündigem Erhitzen auf 150° und nochmaligem Destillieren der Substanz werden dieselben Beobachtungen gemacht. Die Analysenwerte waren 66,3% C und 9,2% H.

Untersuchung der Verbindung C₁₅H₂₆O₃ vom Smp. 218°.

Der schon nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 218° liegende Smp. änderte sich bei weiterem Umlösen nicht mehr.

5,100 mg Subst. gaben 13,195 mg CO₂ und 4,76 mg H₂O

5,005 mg Subst. gaben 12,970 mg CO₂ und 4,70 mg H₂O

9,87 mg Subst. gaben bei der Mikro-Zerewitinoff-Bestimmung 1,69 cm³ CH₄ (0°, 760 mm)

C₁₅H₂₆O₃ Ber. C 70,82 H 10,30 OH 13,4%

C₁₅H₂₆O₃ Ber. „ 70,28 „ 11,01% (für 2 OH-Gruppen)

Gef. „ 70,55; 70,67 „ 10,51; 10,44 OH 13,1%

$[\alpha]_D = +7,16^\circ$ in 7-proz. Eisessiglösung.

Bei der Behandlung mit Hydroxylamin und Semicarbazid in üblicher Weise bleibt der Stoff unverändert. Beim Erhitzen mit Phtalsäure-anhydrid auf 90° bzw. 130° wurde keine Phtalestersäure gebildet. Um das der nicht umgesetzten Substanz beigemengte Phtalsäure-anhydrid wieder zu entfernen, wurde das Gemisch mit alkoholischer Kalilauge erwärmt, wobei man den Körper C₁₅H₂₂O erhielt (Siedepunkt und Analyse). Beim Erwärmen mit Kaliumjodid

in Alkohol tritt keine Jodabscheidung ein, bei mehrtägigem Stehenlassen mit Kaliumjodid in Eisessiglösung¹⁾ wird nur etwa $\frac{1}{10}$ der für 1 aktives Sauerstoffatom berechneten Menge Jod frei gemacht.

Beim Behandeln mit Zinkstaub in ätherischer oder alkoholischer Lösung in Gegenwart von Eisessig bleibt der Körper unverändert. Wirkt dagegen Zinkstaub in Eisessiglösung bei 60—70° ein, so bildet sich der Körper $C_{15}H_{22}O$. Sdp. etwa 140° (15 mm).

Untersuchung der Verbindung $C_{15}H_{22}O$.

Bei 4-stündigem Kochen von 5 g des Körpers $C_{15}H_{26}O_3$ mit 50 cm³ 0,1-n. alkoholischer Natronlauge und Zurücktitrieren wird ein Verbrauch von 6 cm³ der letzteren festgestellt. Beim Aufarbeiten konnte keine Säure beobachtet werden. Der neutrale Teil gab neben 0,5 g Destillationsrückstand 3,2 g eines dünnflüssigen farblosen Öls vom Sdp. 140—141° (15 mm).

0,1070 g Subst. gaben	0,3224 g CO ₂ und	0,0980 g H ₂ O
0,1168 g Subst. gaben	0,3513 g CO ₂ und	0,1056 g H ₂ O
$C_{15}H_{22}O$ Ber. C	82,49	H 10,17%
Gef. „	82,19; 82,02	„ 10,25; 10,12%

$$d_4^{15} = 1,008, n_D^{15} = 1,5295, M_D \text{ Ber. für ein Oxyd } C_{15}H_{22}O \overline{2} = 65,46, \text{ Gef. } 66,75$$

Bei der Mikro-Zerewitinoff-Bestimmung wurde kein Methan entwickelt. Mit Hydroxylamin und Semicarbazid konnten keine Umsetzungsprodukte erhalten werden.

Katalytische Hydrierung. 2,5 g Substanz wurden in 60 cm³ Essigester in Gegenwart von 0,5 g Platinschwarz hydriert. In der Kälte war rasch 1 Mol Wasserstoff aufgenommen, wonach die Hydrierung langsamer vor sich geht und durch Erwärmen der Lösung wieder beschleunigt werden konnte. Im ganzen betrug die Wasserstoffaufnahme 2 Mol. Der Sdp. lag bei 138—139° (12 mm). Mit Tetranitromethan trat keine Gelbfärbung ein.

0,1507 g Subst. gaben	0,4483 g CO ₂ und	0,1585 g H ₂ O
0,1035 g Subst. gaben	0,3077 g CO ₂ und	0,1107 g H ₂ O
$C_{15}H_{26}O$ Ber. C	81,08	H 11,71%
Gef. „	81,13; 81,08	„ 11,77; 11,97%

$$d_4^{15} = 0,9627, n_D^{15} = 1,4899, M_D \text{ Ber. für ein Oxyd } C_{15}H_{26}O = 66,46, \text{ Gef. } = 66,66.$$

Eine Oxim- bzw. Semicarbazonbildung konnte nicht beobachtet werden, ebensowenig wird bei der Mikro-Zerewitinoff-Bestimmung eine Gasentwicklung konstatiert.

Oxydation von Guaajol mit Kaliumpermanganat.

Die Oxydation wurde in Anlehnung an die Vorschrift von Semmler und Mayer²⁾ ausgeführt. 10 g Guaajol vom Smp. 91° wurden in 50 cm³ Aceton gelöst, mit 10 cm³ Wasser versetzt und unter Rühren

¹⁾ Vgl. Windaus, A. **460**, 229 (1928)..

²⁾ B. **45**, 1391 (1912).

und Kühlen mit Wasser nach und nach 15 g feinpulvertes Kaliumpermanganat zugefügt. Nachdem alles Permanganat verbraucht war, wurde der Braunstein abfiltriert und wiederholt mit heissem Alkohol ausgezogen. Nach dem Einengen der Lösung krystallisierten 2,5 g Krystalle vom Smp. 211° aus. Zweimaliges Umlösen aus Alkohol erhöhte den Smp. auf 218°. Mit dem von der Ozonisation des Guajols herrührenden Präparat tritt keine Depression des Schmelzpunkts ein.

0,1276 g Subst. gaben 0,3308 g CO₂ und 0,1188 g H₂O

C ₁₅ H ₂₆ O ₃	Ber. C 70,84	H 10,29%
	Gef. „ 70,70	„ 10,42%

$[\alpha]_D = +7,14^\circ$ in 2,5-proz. Eisessiglösung.

Beim Kochen mit 0,1-n. alkoholischer Lauge wird der bei 140—141° (15 mm) siedende Körper gebildet.

0,1276 g Subst. gaben 0,3851 g CO₂ und 0,1156 g H₂O

C ₁₅ H ₂₂ O	Ber. C 82,49	H 10,17%
	Gef. „ 82,30	„ 10,14%

Katalytische Hydrierung des Guajens.

10 g Guajen wurden in 50 cm³ Cyclohexan in Gegenwart von 0,2 g Platinoxidkatalysator nach Adams hydriert. Da die Wasserstoffaufnahme in der Kälte nur langsam vor sich ging, wurde erwärmt. Im Verlauf von mehreren Tagen waren 2 Mol Wasserstoff aufgenommen. Das Hydrierungsprodukt sott bei 126—128° (12 mm) und gab mit Tetranitromethan noch eine geringe Gelbfärbung, enthielt also wohl noch geringe Mengen nicht vollständig hydrierter Anteile.

0,1209 g Subst. gaben 0,3827 g CO₂ und 0,1434 g H₂O

C ₁₅ H ₂₈	Ber. C 86,54	H 13,46%
	Gef. „ 86,33	„ 13,27%

$d_4^{15} = 0,8884$, $n_D^{15} = 1,4811$, M_D Ber. für C₁₅H₂₈ = 67,07, Gef. = 66,64

Katalytische Hydrierung des Guajols.

Zur Reinigung wurde das Guajol einigemal aus Alkohol und dann aus Cyclohexan umkrystallisiert. 5 g davon wurden in Gegenwart von 0,3 g Platinoxid in Cyclohexanlösung hydriert. Es musste einige Tage unter Erwärmen geschüttelt werden, bis die für 1 Mol berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen war. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird der zunächst ölige Rückstand nach mehrtäglichem Stehen fest. Das abgeschiedene Produkt erwies sich nach dem Umkrystallisieren als unverändertes Guajol (Schmelzpunkt und Mischprobe). Der flüssig gebliebene Anteil wurde im Vakuum destilliert, wonach wieder ein grosser Teil fest wurde und als Guajol identifiziert werden konnte. Als die in der Mutterlauge verbliebenen Anteile wieder destilliert wurden, zeigten sie nur eine geringe Neigung zum Krystallisieren. Eine Analyse (Gef. C 82,1 und H 12,8%) zeigte, dass es sich um ein Gemisch von hydriertem Sesquiterpenalkohol

und hydriertem Sesquiterpen handelte. Erst nach monatelangem Stehen war wieder weitgehende Krystallisation eingetreten. Die Krystalle wurden durch Abpressen vom anhaftenden Öl befreit und dann mehrmals aus wässrigem Alkohol umkrystallisiert. Der Smp., der anfangs bei 65—70° lag, stieg dabei auf 79—80° und änderte sich bei weiterem Umlösen nicht mehr. Die Analyse zeigte, dass hier das Dihydro-guajol vorliegt. Mit Guajol gemischt tritt eine starke Depression des Schmelzpunkts ein.

3,933 mg Subst. gaben 11,56 mg CO₂ und 4,405 mg H₂O

C ₁₅ H ₂₈ O	Ber. C 80,29	H 12,60%
	Gef. „ 80,16	„ 12,53%

Organisch-chemisches Laboratorium der
Universität Utrecht.

Polyterpene und Polyterpenoide LVIII¹⁾ Über die Beziehungen zwischen Eudesmol und Selenin

von L. Ruzicka, Alida H. Wind und D. R. Koolhaas.

(27. VIII. 31.)

Von den beiden für Eudesmol in Betracht kommenden Formeln I und II hatten *Ruzicka* und *Capato*²⁾ die letztere vorgezogen, wobei sie von folgenden Erwägungen ausgegangen sind.

Wenn dem Eudesmol die Formel I zukommen würde, so müsste das Eudesmen-dichlorhydrat mit dem Selenin-dichlorhydrat (III) strukturidentisch sein. Die beiden Körper könnten sich dann voneinander durch Stereoisomerie unterscheiden. Die Schmelzpunkte dieser Dichlorhydrate liegen nach den Literaturangaben nahe beieinander. Für das Selenin-dichlorhydrat wird von der Firma *Schimmel & Co.*³⁾ ein Smp. von 72—74° angegeben, der nach wiederholtem Umkrystallisieren des bei etwa 68—70° schmelzenden Rohprodukts aus Methylalkohol erreicht wird. Für $[\alpha]_D$ wird in 4-proz. Chloroformlösung +18° gefunden. Von *Semmler* und *Risse*⁴⁾ werden diese Schmelzpunktangaben bestätigt. Für das Eudesmen-dichlorhydrat geben *Semmler* und *Tobias*⁵⁾ den Smp. 79—80° an. Über den Mischschmelzpunkt der beiden Dichlorhydrate findet man in der Literatur keine Angaben, *Semmler* und *Risse*⁶⁾ haben sie jedenfalls für ver-

¹⁾ LVII. Mitt. vgl. *Helv.* **14**, 1122 (1931).

²⁾ *A.* **453**, 62 (1926).

³⁾ Berichte von *Schimmel & Co.*, April 1910, 97.

⁴⁾ *B.* **45**, 3303 (1912).

⁵⁾ *B.* **46**, 2026 (1913).

⁶⁾ *B.* **46**, 2303 (1913), siehe auch *Semmler* und *Tobias*, *B.* **46**, 2026 (1912).

und hydriertem Sesquiterpen handelte. Erst nach monatelangem Stehen war wieder weitgehende Krystallisation eingetreten. Die Krystalle wurden durch Abpressen vom anhaftenden Öl befreit und dann mehrmals aus wässrigem Alkohol umkrystallisiert. Der Smp., der anfangs bei 65—70° lag, stieg dabei auf 79—80° und änderte sich bei weiterem Umlösen nicht mehr. Die Analyse zeigte, dass hier das Dihydro-guajol vorliegt. Mit Guajol gemischt tritt eine starke Depression des Schmelzpunkts ein.

3,933 mg Subst. gaben 11,56 mg CO₂ und 4,405 mg H₂O

C ₁₅ H ₂₈ O	Ber. C 80,29	H 12,60%
	Gef. „ 80,16	„ 12,53%

Organisch-chemisches Laboratorium der
Universität Utrecht.

Polyterpene und Polyterpenoide LVIII¹⁾ Über die Beziehungen zwischen Eudesmol und Selenen

von L. Ruzicka, Alida H. Wind und D. R. Koolhaas.

(27. VIII. 31.)

Von den beiden für Eudesmol in Betracht kommenden Formeln I und II hatten *Ruzicka* und *Capato*²⁾ die letztere vorgezogen, wobei sie von folgenden Erwägungen ausgegangen sind.

Wenn dem Eudesmol die Formel I zukommen würde, so müsste das Eudesmen-dichlorhydrat mit dem Selenen-dichlorhydrat (III) strukturidentisch sein. Die beiden Körper könnten sich dann voneinander durch Stereoisomerie unterscheiden. Die Schmelzpunkte dieser Dichlorhydrate liegen nach den Literaturangaben nahe beieinander. Für das Selenen-dichlorhydrat wird von der Firma *Schimmel & Co.*³⁾ ein Smp. von 72—74° angegeben, der nach wiederholtem Umkrystallisieren des bei etwa 68—70° schmelzenden Rohprodukts aus Methylalkohol erreicht wird. Für $[\alpha]_D$ wird in 4-proz. Chloroformlösung +18° gefunden. Von *Semmler* und *Risse*⁴⁾ werden diese Schmelzpunktangaben bestätigt. Für das Eudesmen-dichlorhydrat geben *Semmler* und *Tobias*⁵⁾ den Smp. 79—80° an. Über den Mischschmelzpunkt der beiden Dichlorhydrate findet man in der Literatur keine Angaben, *Semmler* und *Risse*⁶⁾ haben sie jedenfalls für ver-

¹⁾ LVII. Mitt. vgl. *Helv.* **14**, 1122 (1931).

²⁾ *A.* **453**, 62 (1926).

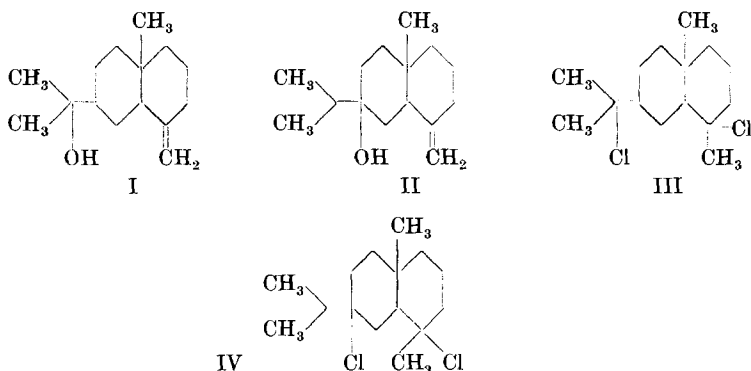
³⁾ Berichte von *Schimmel & Co.*, April 1910, 97.

⁴⁾ *B.* **45**, 3303 (1912).

⁵⁾ *B.* **46**, 2026 (1913).

⁶⁾ *B.* **46**, 2303 (1913), siehe auch *Semmler* und *Tobias*, *B.* **46**, 2026 (1912).

schieden gehalten, denn sie erhielten beim Ozonisieren der aus den Dichlorhydraten beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge regenerierten Sesquiterpene verschiedene Resultate: während aus dem regenerierten Selinen gut definierte Abbauprodukte erhalten wurden, war dies beim Eudesmen nicht der Fall. Gerade letzterer Umstand war für *Ruzicka* und *Capato* ausschlaggebend, um die Strukturverschiedenheit von Eudesmen- und Selinen-dichlorhydrat und somit die Formel I für Eudesmol zu bevorzugen.



Die Lage der Doppelbindung im Eudesmol wurde von *Ruzicka* und *Capato* durch Ozonisation bewiesen. Es wurde dabei ein Ketonalkohol $C_{14}H_{24}O_2$ erhalten, der durch Wasserabspaltung ins ungesättigte Keton $C_{14}H_{22}O$ überging, woraus sich beim Dehydrieren β -Isopropyl-naphtalin gewinnen liess. Die relative Lage der Hydroxylgruppe nach den Formeln I bzw. II folgte nach der Ozonisation des aus Dihydro-eudesmol durch Wasserabspaltung mittels Ameisensäure hergestellten Dihydro-eudesmens (XI), die neben Aceton die Isolierung eines Ketons $C_{12}H_{20}O$ (XV) erlaubte.

Wir haben die Untersuchung des Eudesmols wieder aufgenommen und sind dabei gleich einigen Anhaltspunkten für die Wahrscheinlichkeit der Formel I begegnet. In Gegenwart von Pyridin liess sich mit guter Ausbeute ein zwar nicht in reinem Zustande erhältliches Benzoat gewinnen, woraus beim Verseifen wieder Eudesmol regeneriert werden konnte. *Ruzicka* und *van Veen*¹⁾ hatten gezeigt, dass nach dieser Methode ein Alkohol mit extracyclischer Lage der Hydroxylgruppe (entsprechend der Formel I) glatte Benzoatbildung zeigt, während die Benzoylierung bei einem Alkohol mit cyclischer Lage der Hydroxylgruppe (nach Formel II) nur sehr unvollständig vor sich geht.

Es ergab sich daraus die Notwendigkeit, das Eudesmen- und das Selinen-dichlorhydrat einem direkten Vergleich zu unterziehen. Während das erstere von *Semmler* und *Tobias* mittels Eisessig-Chlor-

¹⁾ A. 476, 109 (1929).

wasserstoff bereitet wurde, war das letztere in ätherischer Lösung gewonnen. Wir haben nun nach beiden Methoden Eudesmen-dichlorhydrat hergestellt und dabei ein Präparat erhalten, das nach oftmaligem Umkrystallisieren bei 74—75° schmolz und $[\alpha]_D = +$ etwa 20° in Chloroformlösung zeigte, also mit dem Selinen-dichlorhydrat nach den Angaben von *Schimmel & Co.* befriedigend übereinstimmte. Uns ist es aber nicht gelungen, ein Selinen-dichlorhydrat dieses Schmelzpunktes direkt¹⁾ zu erhalten. Auch nach wiederholtem Umlösen blieb der Smp. bei 52—53° stehen und $[\alpha]_D$ war —70° (in Chloroform). Es sei dann noch erwähnt, dass *Ruzicka* und *Capato* aus mit kochender alkoholischer Schwefelsäure behandeltem Eudesmen ein bei 79—80° schmelzendes Dichlorhydrat erhielten, das, gemischt mit dem bei 74° schmelzenden Eudesmen-dichlorhydrat eine starke Schmelzpunktsdepression zeigte.

Auch nach den weiter unten angeführten Resultaten besteht kein Zweifel darüber, dass das Selinen- und Eudesmen-dichlorhydrat vom Smp. 74° und $[\alpha]_D$ etwa + 18 bis 20° identisch sind. Es ist uns allerdings der Grund nicht bekannt, warum aus Selinen früher das höherschmelzende Dichlorhydrat direkt erhalten wurde, da wir auch bei verschiedenen Änderungen der Versuchsbedingungen, wohl in wechselnder Ausbeute, aber immer nur das gleiche bei etwa 52° schmelzende Präparat erhalten konnten. Das Eudesmen-dichlorhydrat vom Smp. 79—80° ist wohl mit den anderen hier erwähnten Dichlorhydraten strukturisomer und leitet sich vom isomerisierten Kohlenwasserstoff mit cyclischer Lage der beiden Doppelbindungen (vergl. das δ - und ϵ -Selinen auf S. 1138) ab, wonach ihm also die Formel IV zukommen müsste.

Die Formel I des Eudesmols erfährt eine weitere feste Stütze dadurch, dass es uns gelungen ist, aus Selinen Präparate zu gewinnen, die mit Eudesmol und mit Dihydro-eudesmol nahezu vollständig identisch waren. Schon *Semmler* und *Risse*²⁾ erhielten bei der Behandlung des bei 74° schmelzenden Selinen-dichlorhydrates mit Kalkmilch einen flüssigen Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$, benannt Selinenol, der bei der katalytischen Hydrierung in einen gesättigten bicyclischen Alkohol $C_{15}H_{28}O$ vom Smp. 86—87° überging. Wir

¹⁾ Anmerkung bei der Korrektur. Beim Nachsehen verschiedener seit etwa 2 Jahren aufbewahrter Präparate des bei 52° schmelzenden Selinen-dichlorhydrats waren alle bis auf eines zu einer braunen Schmiere verflüssigt. Bei einem war dieselbe wahrscheinlich wieder erstarrt. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol lag der Schmelzpunkt schon bei 69° und nach noch zweimaligem bei 73—74°. Der Mischschmelzpunkt mit dem unten erwähnten bei 79—80° schmelzenden Eudesmen-dichlorhydrat liegt etwa 20° tiefer. Es war hier also beim Stehen durch Umlagerung das von *Schimmel & Co.* zuerst erhaltene Selinen-dichlorhydrat entstanden. Beide Selinen-dichlorhydrate sind also entweder stereoisomer oder aber nur krystallographisch verschieden.

²⁾ B. 45, 3305 (1912).

wiederholten diese Operationen mit unserem bei 52° schmelzenden Dichlorhydrat und erhielten dabei einen krystallisierten Sesquiterpenalkohol vom Smp. 78—79° und $[\alpha]_D = +38^\circ$ (in Chloroform). Die uns zugängliche Menge dieses Alkohols war nicht ausreichend, um zu sehen, ob nicht der Schmelzpunkt bei oftmaligem Umkrystallisieren noch ansteigen würde. Dieser Alkohol gab mit reinstem bei 82—83° schmelzenden Eudesmol von $[\alpha]_D = +31^\circ$ keine Schmelzpunktsdepression. Der geringe Unterschied in Schmelzpunkt und $[\alpha]_D$ könnte ausser vielleicht in geringer sterischer Verschiedenheit auch noch darin zu suchen sein, dass in beiden Präparaten das Mengenverhältnis zwischen dem β -Eudesmol (Formel I) und α -Eudesmol (Formel V) verschieden ist (siehe über diese beiden Alkohole weiter unten). Dass für den geringen Unterschied eher der letztere Umstand massgebend ist, folgt aus der praktisch vollständigen Identität des aus Eudesmol gewonnenen Dihydro-eudesmols (Smp. 84—85° und $[\alpha]_D = +17^\circ$) mit dem Dihydro-selinol (bei unserem Präparat Smp. 85—86° und $[\alpha]_D = +17^\circ$). Beide Präparate gemischt, zeigten keine Schmelzpunktsdepression.

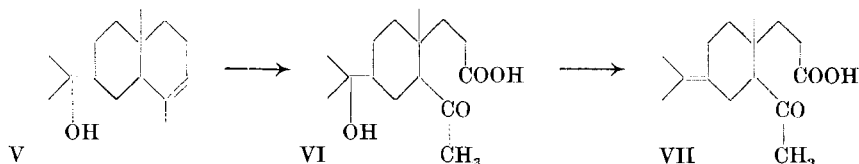
Unsere weiteren Untersuchungen zeigten, dass Eudesmole verschiedener Herkunft ein Gemisch des α - und β -Isomeren in wechselnden Mengenverhältnissen darstellen, ohne dass dadurch ein nennenswerter Unterschied in Schmelzpunkt und Drehung bedingt wäre. So besteht z. B. das aus Selinen gewonnene Eudesmol („Selinol“) wohl hauptsächlich aus dem α -Alkohol, da die Chlorwasserstoffabspaltung erfahrungsgemäss in solchen Fällen hauptsächlich eine cyclische Lage der Doppelbindung zur Folge hat¹⁾, während das sogenannte „Machilol“²⁾ nach der Ozonisation zum grossen Teil aus β -Eudesmol besteht, ebenso wie das von *Ruzicka* und *Capato* von der Firma *Schimmel & Co.* zur Verfügung gestellte aus *Eucalyptus Macarthuri* gewonnene Eudesmol, das seinerzeit bei der Ozonisation 75% neutrale und 25% saure Produkte lieferte, während das für diese Untersuchung verwendete Eudesmol, das wir Herrn Dr. *Penfold* und der Firma *Faulding & Co.*³⁾ verdanken und das gleichfalls aus *Eucalyptus Macarthuri* stammte, höchstens 60%, in der Regel kaum über 50% neutraler Ozonidsplaltprodukte lieferte. Wir konnten jetzt zeigen, dass die sauren Produkte durch Aufspaltung des α -Eudesmols (V) entstanden sind. Bei der fraktionierten Destillation der Äthylester der sauren Ozonidsplaltprodukte konnten wir den Äthylester der Oxyketosäure VI, verunreinigt mit etwas des Wasserabspaltungsprodukts (Äthylester von VII) isolieren. Bei der Behandlung mit

¹⁾ Vgl. dazu z. B. die Überführung von β -Selinol über das Dichlorhydrat ins α -Isomere, *Semmler* und *Risse*, B. 45, 3725 (1912).

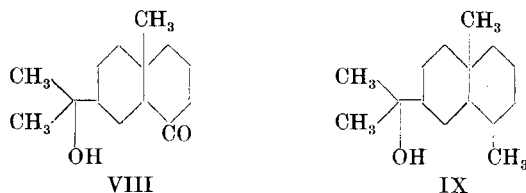
²⁾ Vgl. eine folgende Abhandlung.

³⁾ Vgl. darüber weitere Einzelheiten im Exp. Teil.

Ameisensäure trat vollständige Wasserabspaltung ein und man erhielt analysenreinen Äthylester von VII¹⁾.



Unter den neutralen Ozonidsplaltprodukten konnten sowohl von α - wie auch von β -Eudesmol herrührende isoliert werden. Diese neutralen Produkte geben in schlechter Ausbeute ein Semicarbazongemisch, woraus sich durch fraktioniertes Krystallisieren ein bei ungefähr 145° schmelzendes Präparat isolieren liess, dessen Analysenwerte auf das Monosemicarbazon des der Oxyketosäure VI entsprechenden Oxyketoaldehyds hindeuten. Das charakteristische Oxydationsprodukt des β -Eudesmols, das Oxyketon²⁾ VIII, kann in krystallisierter Form (Smp. 119–120°) erhalten werden, wenn man das Gemisch der neutralen Ozonidsplaltprodukte zur Entfernung der aldehydischen Bestandteile mit Permanganat behandelt.



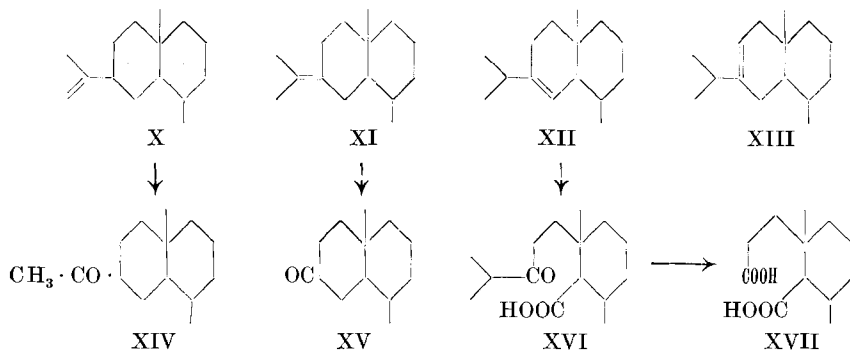
Es wurde dann weiter versucht, ob sich die extracyclische Lage der Hydroxylgruppe im Eudesmol nicht durch das Auffinden entsprechender Abbauprodukte stützen liesse, was auch gelang bei der Ozonisation der Wasserabspaltungsprodukte des Dihydro-eudesmols (IX). *Ruzicka* und *Capato* hatten Dihydro-eudesmol mit Ameisensäure behandelt und erhielten bei der Oxydation des so gewonnenen Dihydro-sesquiterpens mit Ozon das Dimethyl-dekalon XV, was auf die Anwesenheit des Kohlenwasserstoffs XI hinweist. Wir waren bestrebt, die Wasserabspaltung so zu leiten, dass das Dihydrosesquiterpen X mit extracyclischer Lage der Doppelbindung gebildet wird, das allein einen Rückschluss auf die Richtigkeit der Formeln I und IX erlaubt. Man musste daher vermeiden, dass der ungesättigte Kohlenwasserstoff mit einer starken Säure behandelt wird.

Zu diesem Zwecke wurde das Dihydro-eudesmol durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die ätherische Lösung in der Kälte

¹⁾ Es liegt hier in Wirklichkeit ein Gemisch mit verschiedener Lage der Doppelbindung vor, ähnlich wie z. B. bei den unten formulierten Dihydro-eudesmenen.

²⁾ Vgl. über dasselbe noch eine folgende Abhandlung über „Machilol“.

ins Chlorid verwandelt, woraus mit methylalkoholischer Kalilauge (a) oder mit Anilin (b) das Dihydro-sesquiterpen hergestellt wurde. Ferner wurde die Wasserabspaltung auch durch Erhitzen des Dihydro-eudesmol's mit Phenylmagnesiumbromid (c) oder mit Phtalsäureanhydrid bewirkt.

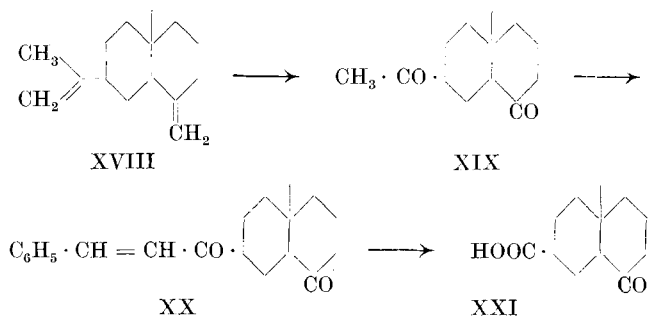


Bei der Ozonisation der nach den Verfahren a—c gewonnenen Dihydrokohlenwasserstoffe konnte tatsächlich über das bei 206° schmelzende Semicarbazon das Acetyl-dimethyl-dekalin (XIV) isoliert werden. Dadurch war die Anwesenheit des Dihydro-sesquiterpens X in den betreffenden Kohlenwasserstoffgemischen bewiesen, das sich nur aus einem Körper der Formel IX bilden konnte. Daneben liessen sich aber auch noch die daraus durch Isomerisierung entstandenen Kohlenwasserstoffe XI und XII bzw. XIII nachweisen. So konnte z. B. beim Verfahren b das Semicarbazon des Dimethyl-dekalons XV, wenn auch nur in unreiner Form, gewonnen werden. Bei der Methode a stimmte die Analyse einer höhersiedenden Fraktion der neutralen Ozonidsplaltprodukte auf einen Ketoaldehyd (Formel entsprechend der Ketosäure XVI). Die sauren Splaltprodukte vom gleichen Versuch enthielten eine Ketosäure (wohl XVI bzw. die sich aus dem Isomeren XIII ableitende), woraus durch Oxydation mit Bromlauge über den Ester eine Dicarbonsäure (XVII bzw. das Gemisch der zwei möglichen Isomeren) erhalten wurde.

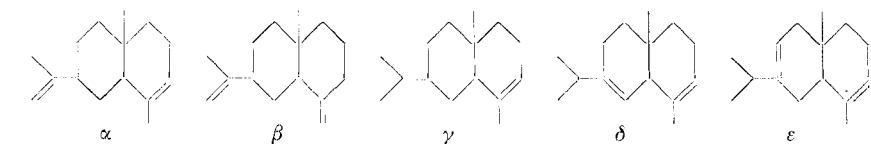
Auch aus dem über das Selinen-dichlorhydrat mit Calciumhydroxyd gewonnenen Dihydro-eudesmol wurde durch Behandlung des Chlorhydrates mit Anilin ein die Kohlenwasserstoffe X und XI enthaltendes Dihydro-sesquiterpen gewonnen. Bei dessen Ozonisation wurde über das Semicarbazon und das Pikrat der Aminoguanidinverbindung das Acetyl-dimethyl-dekalin (XIV) und über das Pikrat der Aminoguanidinverbindung auch noch das Dimethyl-dekalon (XV) nachgewiesen. Alle diese Derivate waren nach Schmelzpunkt und Mischprobe mit denen ausgehend von Dihydro-eudesmol (aus Eudesmol) hergestellten identisch.

Die so ermittelte Formel des Dihydro-eudesmols konnte dann auch durch partielle Synthese aus dem Acetyl-dimethyl-dekalin XIV gestützt werden. Bei der Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf das Keton entstand ein Alkohol vom Smp. 82—83° und $[\alpha]_D = +18^\circ$, das also zwar 2—3° tiefer schmolz als das reinste Dihydro-eudesmol, aber mit demselben keine Schmelzpunktsdepression zeigte.

Im experimentellen Teil ist noch eine in anderem Zusammenhange begonnene Abbaureihe beschrieben, die vorläufig abgebrochen wurde. Es sollte bei dem aus natürlichem Selenen (XVIII) durch Ozonisation¹⁾ erhältlichen Diketon XIX die Acetylgruppe zur Carboxylgruppe abgebaut werden. Dies wurde bewirkt durch partielle Kondensation des Diketons mit Benzaldehyd, wobei hauptsächlich die Benzylidenverbindung XX gebildet wird, und Oxydation derselben mit Ozon. Dabei wurde die Ketosäure XXI über den Methylester isoliert.



Schliesslich noch eine Bemerkung zur Nomenklaturfrage. Im Grunde wäre nun entweder die Bezeichnung „Eudesmol“ oder „Selenen“ entbehrlich. Da sich dieselben jedoch in der Literatur eingebürgert haben, so wird es wohl zweckmässig sein, beide Bezeichnungen im bisherigen Sinne beizubehalten, wie man es z. B. auch mit Limonen und Terpeneol, den entsprechenden Verbindungen der Monoterpenreihe, getan hat. Dagegen könnte man die Bezeichnung „Eudesmen“ für die aus Eudesmol durch Wasserabspaltung, sowie Verschiebung der Doppelbindungen entstehenden Isomeren fallen lassen²⁾ und für die ganze Reihe der Kohlenwasserstoffe den Namen „Selenen“ reservieren mit folgenden einzelnen Bezeichnungen:



¹⁾ Semmler und Risse, B. 45, 3725 (1912); Ruzicka und Stoll, Helv. 5, 926 (1922). sowie Helv. 6, 846 (1923).

²⁾ Man hat bisher die Konstitution der natürlichen „Eudesmene“ noch nicht eingehender aufgeklärt.

Experimenteller Teil.

I. Über Eudesmol.

Bereitung des Eudesmols.

Als Ausgangsmaterial diente uns ein Öl, das auf Veranlassung des Kurators des Technological Museum in Sidney Dr. *M. R. Penfold* von der *F. H. Faulding & Co. Ltd.* in Sidney aus *Eucalyptus Macarthuri* vom Wingello Distrikt in New South Wales destilliert wurde. Wir möchten auch an dieser Stelle für die liebenswürdige Hilfe bestens danken.

Die bei 140—170° (12 mm) siedende Fraktion wurde mit 10-proz. alkoholischer Kalilauge gekocht. Bei der folgenden Destillation des Verseifungsprodukts wurde die Hauptfraktion vom Sdp. 150—160° (12 mm) erhalten, die zu einem mit Öl durchsetzten Krystallkuchen erstarrte. Letzterer wurde in einer hydraulischen Presse gut abgepresst und dann aus verdünntem Aceton oder Methylalkohol umkrystallisiert. Es schien uns nicht zweckmässig, während der Krystallisation zu rühren¹⁾, da die so entstehenden sehr kleinen Krystalle schlecht von der noch ölhaltigen Mutterlauge zu befreien waren. Nach wiederholtem Umlösen erhielt man schliesslich ein bei 82—83° schmelzendes Präparat, $[\alpha]_D = + 31,3^\circ$ (in 10-proz. Chloroformlösung).

Dehydrierung des Eudesmols.

1. Es wurden zwei Versuche angesetzt, wobei man 10,6 g Eudesmol mit je 4,3 g Schwefel einmal allein und einmal in Gegenwart von 0,5 g Thiocarbanilid²⁾ in einem Ölbad von 180—250° erhitze. Der mit Thiocarbanilid versetzte Versuch hatte schneller ausreagiert. Beim üblichen Aufarbeiten erhielt man aus dem ersten Versuch 1,5 g Eudalin und aus dem zweiten nur 1 g. Der Zusatz von Thiocarbanilid hatte also hier entgegen dem in der Patentschrift angeführten Beispiel der Dehydrierung von Dipenten, wobei eine erhöhte Ausbeute an p-Cymol erhalten wurde, eher einen hindernden Einfluss.

2. 20 g Eudesmen wurden mit 20 g Selen nach *Diels* 40 Stunden bei 280° am Rückfluss erhitzt. Den Ätherextrakt des Reaktionsgemisches destillierte man im Vakuum, wobei 15,3 g einer bei 125—150° (12 mm) siedenden Fraktion erhalten wurde, die über das Pikrat 8 g Eudalin lieferte.

3. 10 g Eudesmen erhitzte man mit 20 g Tellur 30 Stunden wie oben auf 280°. Es wurden 3,0 g der bei 125—150° (12 mm) siedenden Dehydrierungsprodukte gewonnen, woraus man über das Pikrat 0,5 g Eudalin erhielt. Das Tellur erweist sich also bei der Dehydrierung als weniger wirksam als Selen.

¹⁾ Vgl. die Angaben von *Ruzicka* und *Capato*, l. c. S. 72.

²⁾ *Austerweil* und *Peuillaüt*, D.R.P. 414 912 (1925).

Eudesmol-benzoat.

7,7 g Eudesmol wurden in 40 g wasserfreiem Pyridin gelöst und unter Eiskühlung mit 10 g Benzoylchlorid tropfenweise versetzt. Nach 1-tägigem Stehen erhitzte man das Gemisch 2 Stunden am kochenden Wasserbade. Beim Destillieren des neutralen Reaktionsproduktes erhielt man folgende Fraktionen (0,1 mm):

1) 100—135°, 1,1 g; 2) 135—145°, 1,2 g; 3) 145—165°, 4,3 g; Rückstand 0,5 g.

Da sich die höheren Fraktionen bei nochmaligem Destillieren teilweise zu zersetzen schienen, wurde auf die Reindarstellung des Benzoats verzichtet. Man verseifte die einzelnen Fraktionen durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge. Aus 1 konnte kein krystallisiertes neutrales Produkt erhalten werden, während man aus 2 und 3 in reichlicher Menge Eudesmol zurückerhielt. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol 80°.

Eudesmen-dichlorhydrat.

1. In ätherischer Lösung: Die Darstellung geschah genau nach der bei der Bereitung des Machilen-dichlorhydrates und Selinendichlorhydrates angegebenen Arbeitsweise¹⁾. Die Ausbeute an krystallinischem Produkt war gering und auch die Reinigung war mühsam. Nach Abpressen auf Ton und zweimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol lag der Smp. bei 74—75°, $[\alpha] = \text{etwa } + 20^\circ$ (in 1-proz. Chloroformlösung), wobei die Fehlergrenze bei etwa $\pm 3^\circ$ lag.

2. In Essiglösung. Reines Eudesmol wurde im 6-fachen Volumen von mit Chlorwasserstoff gesättigtem Eisessig gelöst, wobei Braunfärbung eintritt. Nun wurde weiter bei 0° Chlorwasserstoff eingeleitet. Dabei schied sich aus der violettrot gewordenen Lösung ein Öl ab, das beim Stehen allmählich krystallisierte. Nach dem Abfiltrieren und Umkrystallisieren aus Methylalkohol lag der Smp. bei etwa 68°. Weiteres zweimaliges Umlösen erhöhte den Smp. auf 75°, der bei einer weiteren Krystallisation wieder auf 69° sank. $[\alpha]_D = + 19,5^\circ$ (in 6-proz. Chloroformlösung).

Aus dem Dichlorhydrat wurde nach zwei Methoden Chlorwasserstoff abgespalten:

1. Mit gesättigter methylalkoholischer Kalilauge in der bei der Bereitung des Machilens beschriebenen Weise²⁾. Die Daten des erhaltenen Eudesmens waren:

Sdp. 135—136° (14 mm), $d_4^{20} = 0,9232$, $n_D^{20} = 1,5099$, M_D Ber. für $C_{15}H_{24}$ $\overline{2}$ 66,14,
Gef. = 66,08, $[\alpha]_D = + 51^\circ$.

¹⁾ Helv. 14, 1183 und 1147 (1931).

²⁾ Helv. 14, 1183 (1931).

2. Mit Anilin in der bei der Bereitung des Dihydro-selinens beschriebenen Weise ¹⁾. Daten des erhaltenen Eudesmens:

Sdp. 136—138° (14 mm), $d_4^{20} = 0,9226$, $n_D^{20} = 1,5081$, M_D gef. = 65,98, $[\alpha]_D = + 62^\circ$

Einwirkung von alkoholischer Schwefelsäure auf Eudesmol.

10 g Eudesmol vom Smp. 79—80° wurden mit einer Lösung von 2 g konz. Schwefelsäure in 20 cm³ Alkohol 18 Stunden gekocht. Nach der Destillation über Natrium waren die Daten des gebildeten Sesquiterpens:

Sdp. 135—136° (12 mm), $d_4^{20} = 0,9160$, $n_D^{20} = 1,5220$, M_D Ber. für C₁₅H₂₄ $\bar{2}^- = 66,14$, Gef. = 67,89, $EM_D = + 1,7^\circ$, $[\alpha]_D = + 206^\circ$.

Die gleiche Behandlung ergab ausgehend von einem Eudesmol vom Smp. 81° einen Kohlenwasserstoff mit den Daten:

Sdp. 136° (12 mm), $d_4^{20} = 0,9140$, $n_D^{20} = 1,5192$, M_D Gef. = 67,7, $EM_D = + 1,6$

Bei nochmaligem 12-stündigem Kochen mit 10-proz. Schwefelsäure waren die Konstanten praktisch unverändert. Aus diesem Kohlenwasserstoff konnten wir im Gegensatze zu *Ruzicka* und *Capato* (siehe unten) kein krystallisiertes Chlorhydrat erhalten.

Die starke Exaltation des isomerisierten Sesquiterpens verschwindet weitgehend nach dem Hydrieren. Das erhaltene Tetrahydroprodukt besass die Daten:

$d_4^{20} = 0,8912$, $n_D^{20} = 1,4828$, M_D Ber. für C₁₅H₂₈ = 67,07, Gef. = 66,63, $EM_D = - 0,43$

Das seinerzeit von *Ruzicka* und *Capato* ²⁾ aus dem nach obiger Vorschrift isomerisierten Eudesmen gewonnene Dichlorhydrat vom Smp. 79°, für welches wir jetzt $[\alpha]_D =$ etwa -2° (in etwa 4-proz. Chloroformlösung) fanden, gab gemischt mit dem bei 74° schmelzenden Eudesmen-dichlorhydrat eine starke Depression des Schmelzpunktes.

Ozonisation des Eudesmols.

Gearbeitet wurde genau nach der Vorschrift von *Ruzicka* und *Capato*. Während damals aus 20 g Eudesmol 15 g neutraler und 5 g saurer Spaltprodukte des Ozonids erhalten wurden, konnte man jetzt nie mehr als 12 g neutraler Anteile isolieren, in der Regel waren es etwa je 10 g saurer und neutraler Bestandteile.

Bei der Destillation der neutralen Anteile wurden die gleichen Fraktionen aufgefangen, wie von *Ruzicka* und *Capato*, l. c. S. 75. Aus den bei 130—165° (0,2 mm) siedenden Anteilen konnte in geringer Menge ein unscharf schmelzendes Semicarbazon isoliert

¹⁾ Helv. **14**, 1148 (1931).

²⁾ l. c. S. 73.

werden, dessen Smp. bei verschiedenen Darstellungen zwischen 150—185° lag. Beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol wurde aus allen ein Präparat vom Smp. etwa 145° gewonnen, während man aus den Mutterlaugen nur ölige Produkte erhielt.

$C_{16}H_{29}O_3N_3$ Ber. C 61,66 H 9,39 N 13,50%
Gef. „ 61,9; 61,3 „ 9,6; 9,8 „ 14,8; 14,3; 14,3; 14,5%

Die Analysen stimmen also nur ungefähr auf die Formel des Semicarbazons des aus α -Eudesmol abgeleiteten Oxyketoaldehyds $C_{15}H_{26}O_3$ (analog der Formel VI). Das von *Ruzicka* und *Capato* l. c. S. 76 erwähnte Semicarbazon vom Smp. etwa 185° (Gef. N 14,68%) gab beim weiteren Umkrystallisieren auch ein bei etwa 145° schmelzendes Präparat.

In einer anderen Versuchsreihe wurden 14 g der neutralen Ozonidspaltprodukte in Acetonlösung bei 0° mit einer 4-proz. Permanganatlösung in Aceton bis zur Beständigkeit der Permanganatfarbe oxydiert, wobei etwa 2,2 g Kaliumpermanganat, entsprechend einem Gehalte von ungefähr 5,5 g Oxyketoaldehyd, verbraucht wurden. Die neutralen Oxydationsprodukte destillierte man im Hochvakuum (0,5 mm), wobei man folgende Fraktionen abtrennte:

1) Sdp. 130—140°, 1,4 g, 2) 140—150°, 4,3 g.

Letztere Fraktion krystallisierte grösstenteils. Nach dem Abpressen auf Ton und Umkrystallisieren aus tiefsiedendem Petroläther erhielt man bei 119—120° schmelzende Krystalle, die mit den gleich schmelzenden, bei der Ozonisation des Machilols¹⁾ direkt isolierten Oxyketon VIII gemischt keine Depression des Schmelzpunktes zeigen.

3,856 mg Subst. gaben 10,60 mg CO₂ und 3,635 mg H₂O

$C_{14}H_{24}O_2$ Ber. C 74,93 H 10,79%
Gef. „ 74,97 „ 10,55%

Über die sauren Ozonidspaltprodukte des Eudesmols.

Da dieselben beim Destillieren im Hochvakuum teilweise zer-
setzt werden, wurden sie über das Silbersalz verestert. Aus 81 g des Säuregemisches erhielt man beim Kochen des Silbersalzes mit Äthyljodid 54 g Ester, die beim Destillieren (0,15 mm) folgende Fraktionen gaben:

1) 50—130°, 6 g; 2) 130—145°, 10,3 g; 3) 145—160°, 13,7 g; 4) 160—175°, 14,3 g;
5) 175—210°, 3 g; Rückstand 8 g.

Von Fraktion 4 wurde eine Mittelfraktion analysiert. Die erhaltenen Werte stimmen überein mit dem Äthylester der Oxyketosäure $C_{15}H_{26}O_4$ (VI).

0,1461 g Subst. gaben 0,3651 g CO₂ und 0,1345 g H₂O

0,1357 g Subst. gaben 0,3386 g CO₂ und 0,1276 g H₂O

$C_{17}H_{30}O_4$ Ber. C 68,40 H 10,14%
Gef. „ 68,14; 68,05 „ 10,30; 10,52%

¹⁾ Helv. 14, 1186 (1931).

Wasserabspaltung. 3,6 g des Oxyketoesters wurden drei Stunden mit 10 cm³ 10-proz. alkoholischer Schwefelsäure gekocht. Das in der Hauptsache bei etwa 130° (0,1 mm) noch etwas unscharf siedende Reaktionsprodukt wurde ½ Stunde mit 85-proz. Ameisensäure am kochenden Wasserbade erhitzt. Die Analyse des bei etwa 125° (0,08 mm) siedenden Öls stimmt genau auf das Wasserabspaltungsprodukt aus dem Oxyketoester (Ester von VII).

0,1195 g Subst. gaben	0,3180 g CO ₂ und	0,1079 g H ₂ O
0,1151 g Subst. gaben	0,3063 g CO ₂ und	0,1072 g H ₂ O
C ₁₇ H ₂₈ O ₃	Ber. C 72,8	H 10,07%
	Gef. „ 72,56; 72,56	„ 10,10; 10,42%

Dihydro-eudesmol.

Eudesmol vom Smp. 80° wurde in Essigester oder Cyclohexan in Gegenwart von Platinschwarz oder Platinosyd katalytisch hydriert. Die Wasserstoffaufnahme ging nur langsam vor sich, es musste zur Vervollständigung der Hydrierung erwärmt werden. Das Hydrierungsprodukt schmilzt nach mehrmaligem Umlösen aus wässrigem Aceton bei 84—85°, $[\alpha] = +17^\circ$ (in 4-proz. Chloroformlösung). Mit dem Dihydro-selinenol (vgl. unten) gemischt tritt keine Schmelzpunktsdepression ein.

Wasserabspaltung aus Dihydro-eudesmol.

a) Mit Phenyl-magnesiumbromid. Die *Grignard*'sche Lösung aus 25 g Brombenzol in 40 cm³ Äther wurde unter Abkühlung mit einer konzentrierten ätherischen Lösung von 25 g Dihydro-eudesmol versetzt. Man destillierte den Äther ab und erhitzte den Rückstand auf 200°, wobei das Dihydro-eudesmen in 80-proz. Ausbeute überdestillierte. Es wurde durch Destillation über Natrium gereinigt. Die Daten waren:

$$\text{Sdp. } 126\text{—}128^\circ \text{ (12 mm), } d_4^{20} = 0,9075, n_D^{20} = 1,5043$$

b) Beim 2-stündigen Erhitzen von 10 g Eudesmol mit überschüssigem Phtalsäure-anhydrid auf 150° wird auch glatt Wasser abgespalten. Man erhielt so 8 g „Dihydro-eudesmen“ vom Sdp. 126—128° (12 mm).

c) Behandlung des Chlorhydrats mit methylalkoholischem Kali. 22 g Dihydro-eudesmol wurden in 200 cm³ absolutem Äther gelöst und unter Kühlung mit Kältemischung mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt, so dass nach etwa 8-stündigem Einleiten Sättigung eingetreten war. Die dunkelgefärbte Lösung wurde über Nacht im Eiskeller aufbewahrt. Nach dem Absaugen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der zähflüssige Rückstand unter Kühlung mit 30 cm³ 30-proz. methylalkoholischer Kalilauge versetzt. Man liess das Gemisch 1 Tag bei Zimmertemperatur stehen und erhitzte

es dann im Laufe von 6 Stunden allmählich auf 100°. Man erhielt so 19 g „Dihydro-eudesmen“ vom angegebenen Siedepunkt.

d) Behandlung des Chlorhydrats mit Anilin. Gearbeitet wurde in der bei der analogen Bereitung des Dihydro-selinens beschriebenen Weise¹⁾; die Daten des erhaltenen „Dihydro-eudesmens“ waren:

Sdp. 132—133° (15 mm), $d_4^{20} = 0,9080$, $n_D^{20} = 1,4972$, M_D Ber. für $C_{15}H_{28}$ $\overline{I} = 66,6$,
Gef. = 66,4.

Ozonisation des „Dihydro-eudesmens“ (aus Chlorhydrat und Anilin).

10 g des Kohlenwasserstoffs wurden in Eisessiglösung ozonisiert. Bei der Aufarbeitung des durch Erhitzen am kochenden Wasserbade gespaltenen Ozonids erhielt man 3 g saurer und 13 g neutraler Produkte. Letztere wurden mit Permanganat in Acetonlösung bei 0° oxydiert. Bei der Destillation der neutralen Oxydationsprodukte erhielt man die Fraktionen (15 mm):

1) 146—156°, 8 g; 2) 156—170°, 1,5 g; Rückstand 1,5 g

Die Fraktion 1 gab in reichlicher Ausbeute ein Semicarbazongemisch, das bei der fraktionierten Krystallisation aus Methylalkohol die Isolierung zweier Semicarbazone erlaubte. Das als Hauptbestandteil gewonnene schmolz bei 206—208° und das Nebenprodukt unscharf bei 195—198°.

a) Analyse des Semicarbazons vom Smp. 206—208°:

3,878 mg Subst. gaben 9,62 mg CO₂ und 3,54 mg H₂O
4,090 mg Subst. gaben 10,19 mg CO₂ und 3,72 mg H₂O
 $C_{15}H_{27}ON_3$ Ber. C 67,87 H 10,26%
Gef. „ 67,65; 67,95 „ 10,21; 10,18%

Es liegt hier also das Semicarbazon des 5,9-Dimethyl-3-acetyl-dekalins (XIV) vor²⁾. Das Keton wurde durch 4-stündiges Erhitzen des Semicarbazons mit gesättigter Oxalsäurelösung auf 110° regeneriert. Dessen Daten waren:

Sdp. 145—147° (12 mm), $d_4^{22} = 0,9634$, $n_D^{22} = 1,4904$, M_D Ber. für $C_{14}H_{24}O = 62,45$,
Gef. = 62,47, $[\alpha]_D = + 5,2^\circ$.

Zur weiteren Kontrolle der Zusammensetzung wurde aus diesem Keton das Pikrat der Aminoguanidinverbindung hergestellt. Der Schmelzpunkt der schwach gelben Krystalle lag bei 175—176°. Dieselben gaben mit dem gleich schmelzenden aus Selinen hergestellten³⁾ analogen Präparat gemischt keine Depression des Schmelzpunktes.

4,622 mg Subst. gaben 8,705 mg CO₂ und 2,68 mg H₂O
 $C_{21}H_{31}O_7N_7$ Ber. C 51,12 H 6,34%
Gef. „ 51,36 „ 6,49%

¹⁾ S. 1148.

²⁾ Über den Vergleich mit dem aus Selinen gewonnenen Präparat vgl. S. 1148.

³⁾ S. 1149.

b) Analyse des Semicarbazons vom Smp. 195—198°:

3,795 mg Subst. gaben 9,21 mg CO₂ und 3,33 mg H₂O

C₁₃H₂₃ON₃ Ber. C 65,77 H 9,79%

Gef. „ 66,19 „ 9,82%

Da *Ruzicka* und *Capato*, l. c. S. 82, ein Semicarbazon der gleichen Zusammensetzung und vom Smp. 218° beschrieben, wurde das Originalpräparat (also erhalten aus einem mittels Ameisensäure hergestellten „Dihydro-eudesmen“) nochmals umkrystallisiert, wobei es bei 215—217°, also praktisch unverändert, schmolz.

3,672 mg Subst. gaben 8,895 mg CO₂ und 3,16 mg H₂O

2,381 mg Subst. gaben 0,356 mg N₂ (20°, 762 mm)

C₁₃H₂₃ON₃ Ber. C 65,77 H 9,79 N 17,71%

Gef. „ 66,07 „ 9,63 „ 17,47%

Wir haben dann dieses Semicarbazon nochmals hergestellt nach den Angaben von *Ruzicka* und *Capato*, l. c. S. 81, durch Ozonisation des aus Dihydro-eudesmol mittels Ameisensäure gewonnenen „Dihydro-eudesmens“. Der Schmelzpunkt des in geringer Ausbeute erhaltenen Semicarbazons lag bei 213—215°.

4,280 mg Subst. gaben 10,315 mg CO₂ und 3,785 mg H₂O

Gef. C 65,73 H 9,88%

Es liegt hier also in allen drei Fällen das Semicarbazon des 5,9-Dimethyl-dekalons-3 (XV) in verschiedenem Reinheitsgrade vor.

Ozonisation des „Dihydro-eudesmens“ (aus Chlorhydrat und methylalkoholischem Kali).

20 g Dihydro-eudesmen wurden in 190 cm³ Eisessig ozonisiert, dann das Lösungsmittel bei möglichst tiefer Temperatur im Vakuum verdampft, dem Rückstand 50 cm³ Wasser zugefügt und einige Stunden am Rückfluss auf 110° erhitzt.

Neutrale Ozonidspaltprodukte. Man destillierte dieselben bei 12 mm und sonderte folgende Fraktionen ab:

1) 110—135°; 2) 135—150°; 3) 150—165°; 4) 165—185°.

Die aus einer grösseren Menge Dihydro-eudesmen bereiteten Fraktionen wurden mit Semicarbazid umgesetzt, wobei nur die Fraktion 2 ein krystallisiertes Umsetzungsprodukt lieferte. Das Semicarbazon schmolz nach dem Umkrystallisieren bei 206—207° und war nach der Mischprobe mit dem im vorigen Abschnitt beschriebenen vom gleichen Schmelzpunkt (206—208°) identisch.

3,807 mg Subst. gaben 9,455 mg CO₂ und 3,45 mg H₂O

2,220 mg Subst. gaben 0,303 cm³ N₂ (22°, 760 mm)

C₁₅H₂₇ON₃ Ber. C 67,87 H 10,26 N 15,84%

Gef. „ 67,74 „ 10,14 „ 15,79%

Auch aus dem „Dihydro-eudesmen“, das mittels Phenyl-magnesiumbromid bereitet war, erhielt man das gleiche Semicarbazon.

Ein mittlerer Anteil der Fraktion 4 wurde analysiert:

0,1672 g Subst. gaben 0,4608 g CO₂ und 0,1559 g H₂O

C₁₅H₂₆O₂ Ber. C 75,6 H 10,9%

Gef. „ 75,2 „ 10,4%

Da die Werte ungefähr für den Ketoaldehyd (analog der Formel XVI) stimmen, so wurde die Substanz mit 5-proz. Kaliumpermanganatlösung bei 0° oxydiert. 5,5 g davon verbrauchten etwa 125 cm³ der Permanganatlösung. Das bei der Aufarbeitung erhaltene Säuregemisch wurde zusammen mit den sauren Spaltprodukten des Ozonids weiter verarbeitet.

Saure Ozonidspaltprodukte. Bei der Destillation unter 0,1 mm sott die Hauptmenge derselben bei etwa 160—180° als dickflüssiges Öl, das wohl zur Hauptsache aus der Ketosäure XVI besteht. Diese Fraktion wurde direkt mit Bromlauge weiter oxydiert. 15,3 g derselben löste man in verdünnter Lauge und fügte eine auf 0° abgekühlte Lösung von 60 g Brom und 60 g Natriumhydroxyd in 750 cm³ Wasser zu. Nach 3-stündigem Stehen wurden die Bromverbindungen mit Äther ausgezogen, die Lösung mit schwefliger Säure gesättigt, mit Salzsäure stark angesäuert und mit Äther extrahiert. Das erhaltene Säuregemisch wurde durch Kochen der Silbersalze mit Äthyljodid verestert. Die Hauptmenge der Äthylester sott bei 120—130° (0,2 mm), wovon ein mittlerer Anteil analysiert wurde.

0,1159 g Subst. gaben 0,2851 g CO₂ und 0,1041 g H₂O

C₁₆H₂₈O₄ Ber. C 67,56 H 9,92%

Gef. „ 67,11 „ 10,05%

Es liegt also das Gemisch der Diäthylester der isomeren Dicarbonsäuren (XVII und die Analoge) vor. Dasselbe wurde durch Kochen mit Natrium in Benzol cyclisiert und dann in verschiedenen Versuchen durch Kochen mit Salzsäure oder Barytlösung oder durch Stehenlassen mit 50-proz. methylalkoholischem Kali¹⁾ verseift. Beim Destillieren erhielt man in allen Fällen eine Fraktion vom Sdp. 140—150° (12 mm), die einen pfeffermünzartigen Geruch aufwies, aber kein krystallisiertes Semicarbazon lieferte, weshalb auf die weitere Untersuchung verzichtet wurde.

Synthetisches Dihydro-eudesmol.

2,65 g des aus reinem Semicarbazon vom Smp. 206—208° regenerierten 3-Acetyl-5,9-dimethyl-dekalins (XIV) wurden in 10 cm³ Äther gelöst und zu einer mit Kältemischung gekühlten Lösung von überschüssigem Methyl-magnesiumjodid zugefügt. Nach 12-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde auf Eis gegossen und mit Weinsäure angesäuert. Das Reaktionsprodukt war fast vollständig krystallisiert. Nach dem Umkrystallisieren aus wässrigem Aceton lag

¹⁾ Helv. 14, 1164 (1931).

der Schmelzpunkt bei 82—83°, $[\alpha]_D = +18^\circ$ (in 4 proz. Chloroformlösung). Mit Dihydro-eudesmol gemischt tritt keine Depression des Schmelzpunktes ein.

II. Über Selinen.

Einige Derivate des Selinens.

Das für die Untersuchung verwendete Selinen wurde durch fraktionierte Destillation des von der Firma *Schimmel & Co.* bezogenen Selleriesamenöls gewonnen. Aus 1 Kilo Öl wurden zunächst 210 g einer von 115—150° (15 mm) siedenden Fraktion abgetrennt, die noch zweimal über Natrium destilliert wurde. Unter Verwendung eines Spiralaufsatzes bei der Destillation erhielt man schliesslich folgende Fraktionen (14 mm):

1) 128—133°, 17 g; 2) 133—134,5°, 46 g; 3) 134,5—136°, 14 g.

Verwendet wurde nur die Fraktion 2, die folgende Daten aufwies:

$d_4^{13} = 0,9203$, $n_D^{13} = 1,5075$, M_D Ber. für $C_{15}H_{24}$ $|\bar{v}| = 66,14$, Gef. = 66,03, $[\alpha]_D = +32^\circ$

Dichlorhydrat. 5 g Selinen wurden in 70 cm³ absolutem Äther gelöst und unter Kühlung mit Eis-Kochsalz sättigte man die Lösung mit Chlorwasserstoff, wozu etwa 5 Stunden benötigt wurden. Es hat sich gezeigt, dass zu einer reichlichen Bildung von krystallisiertem Dichlorhydrat ein etwa 1-stündiges Durchleiten von Chlorwasserstoff über die Sättigung hinaus nötig ist. Nach 2-stündigem Stehen bei 0° wurde die Lösung im Vakuum verdunstet. Der Rückstand krystallisierte in der Regel zum grossen Teil. Wenn die Krystallisation nicht eintreten wollte, so versetzte man das Produkt mit dem gleichen Volumen absoluten Alkohol und kühlte die Lösung mit Kohlendioxyd-Äther ab. Die ausfallenden Krystalle wurden rasch abfiltriert. Die weitere Reinigung geschah durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol, wonach der Smp. bei 52° lag. $[\alpha]_D = -70^\circ$ (in 4-proz. Chloroformlösung)

0,1589 g Subst. gaben 0,1649 g AgCl

0,1431 g Subst. gaben 0,1473 g AgCl

$C_{15}H_{26}Cl_2$ Ber. Cl 25,63 Gef. Cl 25,67; 25,46%

Änderungen in der Konzentration und der Temperatur bei der Bereitung des Dichlorhydrates waren auf den Schmelzpunkt ohne Einfluss¹⁾. Die Ausbeute dagegen an den Krystallen sank stark bei steigender Reaktionstemperatur.

Regeneriertes Selinen²⁾. Das krystallisierte Dichlorhydrat wurde unter Kühlung mit einer gesättigten Lösung von Kaliumhydroxyd in Methylalkohol versetzt, das Gemisch über Nacht stehen gelassen, dann 6 Stunden auf 30—40°, 2 Stunden auf 40—60°, und

¹⁾ Vgl. dazu Anm. 1, S. 1136.

²⁾ Nach *Semmler* und *Risse*, B. **45**, 3301 (1912).

schliesslich 2 Stunden auf 70° erwärmt. Der erhaltene Kohlenwasserstoff hatte folgende Daten:

Sdp. 142—144° (20 mm), $d_4^{15} = 0,9279$, $n_D^{15} = 1,5102$, M_D Ber. für $C_{15}H_{24}$ $\bar{M} = 66,14$,
Gef. = 65,89, $[\alpha]_D = + 63^0$

„Selenenol“ (= α -Eudesmol). 6 g des Selenen-dichlorhydrats vom Smp. 52° wurden nach der Vorschrift von *Semmler* und *Risse*¹⁾ mit einer aus 5 g gebranntem Kalk und 250 cm³ Wasser bereiteten Kalkmilch 36 Stunden unter Rühren auf 95° erwärmt. Das Reaktionsprodukt sott unscharf von 140—180° (20 mm), wovon die Hauptmenge (2,7 g) bei 150—170° übergang und rasch krystallisierte. Vor- und Nachlauf (zusammen etwa 1,5 g) krystallisierten beim Impfen nur teilweise. Die Krystallmasse wurde auf porösem Ton abgepresst und dann aus einem Aceton-Wassergemisch umgelöst. Sie schmolz dann bei 78—79° und gab beim Mischen mit Machilol oder Eudesmol keine Depression des Smp. $[\alpha]_D = + 38^0$ (in 4-proz. Chloroformlösung).

„Dihydro-selenenol“ (= Dihydro-eudesmol). Das reine Selenenol wurde in Gegenwart von Platinschwarz in Essigesterlösung katalytisch hydriert, wobei nach der Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff die Lösung keine Färbung mit Tetranitromethan mehr gibt. Aus Aceton-Wasser umkrystallisiert zeigt das Dihydro-selenenol den Smp. 85—86°, und zeigt mit Dihydro-eudesmol gemischt keine Depression. $[\alpha]_D = + 17^0$ (in 4-proz. Chloroformlösung).

Aus flüssigem Selenenol, das aus der Mutterlauge des festen isoliert war, konnte bei der katalytischen Hydrierung ein grösstenteils krystallisiertes Dihydro-produkt gewonnen werden, das nach der Reinigung bei 74—76° schmolz.

Ozonisation des Dihydro-selinens aus „Dihydro-selenenol“.

Herstellung. 10 g Dihydro-selenenol wurden ins Chlorhydrat umgewandelt und letzteres mit dem gleichen Volumen Anilin vier Stunden in einem kochenden Wasserbade und schliesslich noch 15 Minuten auf 140° erhitzt. Das Reaktionsprodukt (= 7 g) wurde nach zweimaliger Destillation über Natrium ganz chlorfrei und zeigte folgende Daten:

Sdp. 138—139° (12 mm), $d_4^{24} = 0,8992$, $n_D^{24} = 1,4878$, M_D Ber. für $C_{15}H_{26}$ $\bar{M} = 66,6$,
Gef. = 66,0

Ozonisation. 7 g Dihydro-selenen wurden in 50 cm³ Eisessig ozonisiert. Die erhaltenen neutralen Anteile wurden mit einer 4-proz. Permanganatlösung in Aceton bei 0° bis zur Beständigkeit der Farbe oxydiert und dann das neutral gebliebene einer sorgfältigen Fraktionierung unterworfen. Die 4,7 g des kontinuierlich von 135—165° (12 mm) siedenden Öls wurden nochmals destilliert. Die bis 155°

¹⁾ B. 45, 3301 (1912).

siedenden Anteile gaben krystallisierte Semicarbazone, die alle nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 206° schmolzen und nach der Mischprobe mit dem gleich schmelzenden Semicarbazon des bei der Ozonisation von Dihydro-eudesmol erhaltenen 5,9-Dimethyl-3-acetyl-dekalins (XIV) identisch waren. Das Semicarbazon des 5,9-Dimethyl-3-keto-dekalins (XV), dessen Anwesenheit in geringer Menge vermutet wurde, konnte nicht nachgewiesen werden. Es wurde daher das Ketongemisch aus dem ganzen Semicarbazon regeneriert und dann ins Pikrat der Aminoguanidinverbindung umgewandelt, da sich in diesem Falle erfahrungsgemäss bei Vorliegen dieses Gemisches leichter eine Trennung bewerkstelligen lassen sollte. Die Daten des Ketons stimmen gut auf die Acetyl-verbindung:

Sdp. 138—144° (12 mm), $d_4^{20} = 0,9630$, $n_D^{20} = 1,4899$, M_D Ber. für $C_{14}H_{24}O = 62,46$,
Gef. = 62,44, $[\alpha]_D = + 5^0$

Beim fraktionierten Krystallisieren des daraus hergestellten Gemisches der Pikrate der Aminoguanidinverbindung konnte eine geringe Menge eines bei 207—209° schmelzenden Anteiles gewonnen werden, während die Hauptmenge im rohen Zustande bei 169—172° und nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 175—177° schmolz und nach der Mischprobe mit dem bei der gleichen Temperatur schmelzenden Pikrat der Aminoguanidinverbindung des Acetyl-dimethyl-dekalins, das von der Ozonisation des Dihydro-eudesmols herrührte, identifiziert werden konnte.

Analyse des Pikrats vom Smp. 175—177°:

4,277 mg Subst. gaben 8,05 mg CO_2 und 2,47 mg H_2O

$C_{21}H_{31}O_7N_7$ Ber. C 51,09 H 6,34%

Gef. „ 51,34 „ 6,46%

Analyse des Pikrats vom Smp. 207—209°:

3,061 mg Subst. gaben 5,525 mg CO_2 und 1,565 mg H_2O

$C_{19}H_{27}O_7N_7$ Ber. C 49,01 H 5,85%

Gef. „ 49,23 „ 5,72%

Es liegt also in letzterem Falle tatsächlich das Pikrat der Aminoguanidinverbindung des 3-Keto-5,9-dimethyl-dekalins vor.

Über die Reindarstellung des 3-Acetyl-5-keto-9-methyl-dekalins (XIX) bei der Ozonisation des Selinens.

Durch wiederholte fraktionierte Destillation des bei der Ozonisation des Selinens in Eisessiglösung gewonnenen neutralen Anteils erhielt man das rohe Diketon, wovon die Hauptmenge bei 125—130° (0,1 mm) sott und folgende Daten aufwies:

$d_4^{13} = 1,179$, $n_D^{13} = 1,499$, $[\alpha]_D = + 1,3^0$, %C 73,2 und %H 9,5

Eine Reinigung durch partielle Oxydation mit Permanganat in Aceton führt nach *Semmler* und *Risse*¹⁾ zu keiner Änderung der

¹⁾ B. 45, 3727 (1912).

Zusammensetzung. Wir konnten dagegen eine solche erzielen beim Arbeiten in wässriger Lösung. 5 g Diketon wurden in 50 cm³ schwach alkalischem Wasser suspendiert und bei 0° soviel einer 2-proz. Permanganatlösung zutropfen lassen, bis die Violettfärbung etwa 1 Minute bestehen blieb. Bei der Aufarbeitung erhielt man 3,7 g saurer und 1,1 g neutraler Anteile. Die bei etwa 120° (0,1 mm) siedende Hauptfraktion der letzteren gab stimmende Analysenwerte:

C ₁₃ H ₂₀ O ₂	Ber. C 75,0	H 9,68%
	Gef. „ 75,0	„ 9,8 %

Die bei dieser Reinigung entstehenden grossen Verluste machen sie für die präparative Herstellung des Diketons unbrauchbar. Es wurde daher zu diesem Zwecke von dem von *Semmler* und *Risse* empfohlenen Weg über das Disemicarbazon Gebrauch gemacht. Der Schmelzpunkt des durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol erhaltenen Disemicarbazons lag bei 222° (nicht korr.). Der N-Gehalt desselben entsprach der Theorie, während *Semmler* und *Risse* für ein bei 228° schmelzendes Produkt um 0,63% zu wenig N fanden.

3,47 mg Subst. gaben 0,790 cm ³ N ₂	(19°, 747 mm)
2,78 mg Subst. gaben 0,599 cm ³ N ₂	(14°, 759 mm)
C ₁₅ H ₂₆ O ₂ N ₆	Ber. N 26,09 Gef. N 26,21; 25,81%

Aus 20 g Disemicarbazon erhielt man durch Zerlegung mit Oxalsäure 11 g des bei 123—125° (0,2 mm) siedenden reinen Diketons:

d ₄ ¹⁹ = 1,0575, n _D ¹⁹ = 1,4999, M _D	Ber. für C ₁₃ H ₂₀ O ₂ = 57,85, Gef. = 57,84
Analyse: Gef. C 75,16 H 9,62%.	

9-Methyl-5-keto-dekalin-3-carbonsäure (XXI).

3,5 g des 9-Methyl-3-acetyl-5-keto-cis-dekalins (XIX) wurden mit 2,4 g Benzaldehyd und einer Lösung von 0,8 g Natrium in 12 cm³ absolutem Alkohol versetzt. Das Reaktionsgemisch wird nach kurzer Zeit fest. Nach 2-tägigem Stehen wurde durch Zusatz von Wasser und Petroläther aufgearbeitet. In die Petrolätherlösung gingen etwa 0,2 g des nicht in Reaktion getretenen Diketons. Das in Petroläther ungelöste Produkt erstarrte und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 170°. Die Verbindung ist auch in Äther ziemlich schwer löslich, gut löslich dagegen in Aceton und Benzol. Nach der Analyse liegt die Benzylidenverbindung (XX) vor.

0,1015 g Subst. gaben 0,3005 g CO ₂ und 0,0759 g H ₂ O	
C ₂₀ H ₂₄ O ₂	Ber. C 81,0 H 8,16%
	Gef. „ 80,78 „ 8,37%

Bei der Wiederholung dieser Operation in grösserem Masstabe lag neben der Benzylidenverbindung auch noch etwas des zuerst gebildeten Hydrates vor, weshalb man das gesamte Produkt mit Kaliumbisulfat auf 200° erhitzte.

10 g des so gewonnenen Rohprodukts wurden in 100 cm³ Eisessig ozonisiert. Zur Ozonidlösung fügte man unter Kühlung mit Wasser eine Lösung von 2,5 g Chromtrioxyd in 5 cm³ Wasser und 50 cm³ Eisessig zu. Man liess das Gemisch einige Stunden stehen, wobei man es einigemal kurze Zeit auf etwa 50—60° erwärmte, wonach die Farbe rein grün war. Es wurde dann nochmals in der gleichen Weise mit derselben Menge Chromtrioxyd behandelt; da jetzt ein Teil des Oxydationsmittels noch unverbraucht war, wurde er durch Zusatz von etwas Methylalkohol reduziert. Nach dem Abdestillieren des Eisessigs im Vakuum goss man den Rückstand in Wasser und erhitzte die entstandene Fällung solange mit 15-proz. Natronlauge am kochenden Wasserbade bis eine klare Lösung eingetreten war. Nach dem Füllen mit Salzsäure wurde das saure Oxydationsprodukt ins Silbersalz verwandelt und mit Methyljodid verestert. Durch fraktionierte Destillation wurde der Benzoesäure-ester abgetrennt. Der Methyl ester der im Titel genannten Säure sott bei 153—155° (0,25 mm).

4,632 mg Subst. gaben 11,755 mg CO₂ und 3,85 mg H₂O

C₁₃H₂₀O₃ Ber. C 69,61 H 8,97%
Gef. „ 69,26 „ 9,31%

$d_4^{17} = 1,0745$, $n_D^{17} = 1,4854$, M_D Ber. für C₁₃H₂₀O₃ = 59,50, Gef. = 59,80

Die Mikroanalysen wurden grösstenteils von Herrn Dr. *M. Furter* ausgeführt.

Organisch-chemische Laboratorien der
Universität Utrecht und der Eidg. Techn. Hochschule Zürich.

Polyterpene und Polyterpenoide LIX ¹⁾.

Über die Synthese von für die Stereochemie der Sesquiterpene wichtigen alkylierten trans-Dekalinen

von *L. Ruzicka*, *D. R. Koolhaas* und *Alida H. Wind*.

(31. VIII. 31.)

Die Synthese einer Reihe bestimmter alkylierter Dekaline in sterisch möglichst einheitlicher, entweder cis- oder trans-Form war erwünscht, um dieselben mit Umwandlungsprodukten von Sesquiterpenverbindungen des hydrierten Naphtalintypus vergleichen zu können²⁾. Dieses Ziel konnte voll erreicht werden, indem es gelang, nach einer Methode alle gesuchten Dekaline zu gewinnen. Da nach den Arbeiten von *W. Hückel* die physikalischen Konstanten des cis-

¹⁾ LVIII. Mitt. Helv. **14**, 1132 (1931).

²⁾ Vgl. die folgende Mitteilung.

10 g des so gewonnenen Rohprodukts wurden in 100 cm³ Eisessig ozonisiert. Zur Ozonidlösung fügte man unter Kühlung mit Wasser eine Lösung von 2,5 g Chromtrioxyd in 5 cm³ Wasser und 50 cm³ Eisessig zu. Man liess das Gemisch einige Stunden stehen, wobei man es einigemal kurze Zeit auf etwa 50—60° erwärmte, wonach die Farbe rein grün war. Es wurde dann nochmals in der gleichen Weise mit derselben Menge Chromtrioxyd behandelt; da jetzt ein Teil des Oxydationsmittels noch unverbraucht war, wurde er durch Zusatz von etwas Methylalkohol reduziert. Nach dem Abdestillieren des Eisessigs im Vakuum goss man den Rückstand in Wasser und erhitzte die entstandene Fällung solange mit 15-proz. Natronlauge am kochenden Wasserbade bis eine klare Lösung eingetreten war. Nach dem Füllen mit Salzsäure wurde das saure Oxydationsprodukt ins Silbersalz verwandelt und mit Methyljodid verestert. Durch fraktionierte Destillation wurde der Benzoesäure-ester abgetrennt. Der Methyl ester der im Titel genannten Säure sott bei 153—155° (0,25 mm).

4,632 mg Subst. gaben 11,755 mg CO₂ und 3,85 mg H₂O

C₁₃H₂₀O₃ Ber. C 69,61 H 8,97%
Gef. „ 69,26 „ 9,31%

$d_4^{17} = 1,0745$, $n_D^{17} = 1,4854$, M_D Ber. für C₁₃H₂₀O₃ = 59,50, Gef. = 59,80

Die Mikroanalysen wurden grösstenteils von Herrn Dr. *M. Furter* ausgeführt.

Organisch-chemische Laboratorien der
Universität Utrecht und der Eidg. Techn. Hochschule Zürich.

Polyterpene und Polyterpenoide LIX ¹⁾.

Über die Synthese von für die Stereochemie der Sesquiterpene wichtigen alkylierten trans-Dekalinen

von *L. Ruzicka*, *D. R. Koolhaas* und *Alida H. Wind*.

(31. VIII. 31.)

Die Synthese einer Reihe bestimmter alkylierter Dekaline in sterisch möglichst einheitlicher, entweder cis- oder trans-Form war erwünscht, um dieselben mit Umwandlungsprodukten von Sesquiterpenverbindungen des hydrierten Naphtalintypus vergleichen zu können²⁾. Dieses Ziel konnte voll erreicht werden, indem es gelang, nach einer Methode alle gesuchten Dekaline zu gewinnen. Da nach den Arbeiten von *W. Hückel* die physikalischen Konstanten des cis-

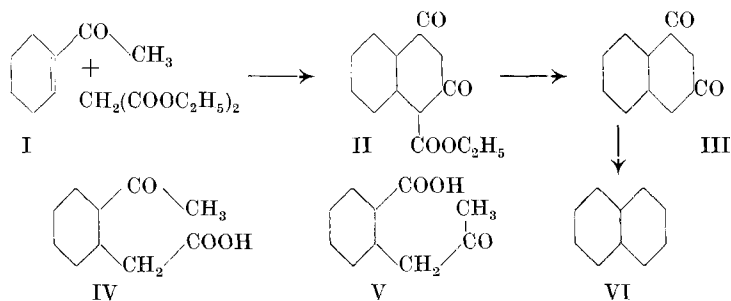
¹⁾ LVIII. Mitt. Helv. **14**, 1132 (1931).

²⁾ Vgl. die folgende Mitteilung.

und des trans-Dekalins gut bekannt sind, so wurde, um einen ersten Anhaltspunkt für die Beurteilung des räumlichen Baus der herzustellenden Alkyl-dekaline zu besitzen, zunächst Dekalin nach der gleichen Methode aufgebaut.

Ausgegangen wurde dabei von einer von *G. A. R. Kon* und *M. Qudrat-I-Khuda*¹⁾ beschriebenen Kondensation des Acetylcyclohexens (I) mit Malonester, wobei der Diketo-dekalin-carbonester II gebildet wird, der durch Hydrolyse ins Diketo-dekalin III übergeht. Über den räumlichen Bau des Dekalinringes bei diesen Verbindungen lässt sich kaum eine sichere Angabe machen, da die beiden Autoren bei der Oxydation des Diketons mit Bromlauge reine cis-Cyclohexan-1-essigsäure-2-carbonsäure, und mit Permanganat die trans-Cyclohexan-1,2-dicarbonsäure erhielten.

Bei der Wiederholung dieser Kondensation erhielten wir neben dem kristallisierten bei 113—114° schmelzenden Diketoester II einen amorphen Anteil, der wohl zum grossen Teil aus der stereoisomeren Form besteht. Sowohl bei der alkalischen wie bei der sauren Hydrolyse der beiden Anteile erhielten wir ein Gemisch von Verseifungsprodukten, woraus das reine Diketon nur mühsam in grösserer Menge isolierbar war²⁾. Als Beimengung konnte eine der durch Ringsprengung zu erwartenden Ketosäuren (IV oder V, bzw. vielleicht das Gemisch beider) als Semicarbazon nachgewiesen werden. Für unsere Zwecke war eine Trennung des Diketons von den Ketosäuren nicht nötig, da beide bei der nachfolgenden Reduktion nach *Clemmensen* leicht trennbare Produkte liefern mussten.



Die aus den flüssigen sowie die aus den festen Anteilen des Diketo-esters erhaltenen Verseifungsprodukte wurden getrennt dieser Reduktionsoperation unterzogen. Man untersuchte weiter nur die mit Wasserdampf flüchtigen neutralen Anteile, die durch Behandlung mit warmer verdünnter Permanganatlösung, sowie durch Erhitzen mit Kalium gereinigt wurden. Aus dem bei 113—114° schmelzenden

¹⁾ Soc. 1926, 3071.

²⁾ Die von *Kon* und *Qudrat-I-Khuda* angegebene Ausbeute konnten wir nicht erreichen.

Diketo-ester erhielt man so reines trans-Dekalin, wie ein Vergleich mit den für diesen Kohlenwasserstoff von *W. Hückel*¹⁾ angegebenen Daten zeigt:

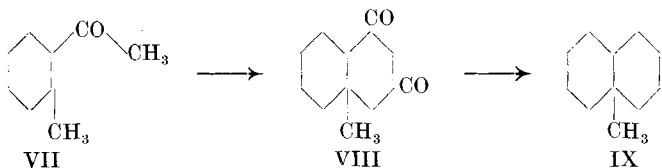
	Sdp. _{12 mm}	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	EM _D
trans-Dekalin (<i>Hückel</i>)	64°	0,869	1,4695	+ 0,30
synthetisches Produkt	62—63°	0,867	1,4691	+ 0,41

Der aus dem flüssigen Diketo-ester erhaltene Kohlenwasserstoff besteht aus einem Gemisch von cis- und trans-Dekalin. Aus den tiefer siedenden Anteilen lassen sich Fraktionen erhalten, deren *d* und *n_D* nur um 2—3 Einheiten der dritten Dezimale von den oben angegebenen höher sind, während sich aus den höhersiedenden Anteilen reines cis-Dekalin¹⁾ erhalten liess:

	Sdp. _{12 mm}	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	EM _D
cis-Dekalin (<i>Hückel</i>)	72°	0,895	1,4805	— 0,10
synthetisches Produkt	68—70°	0,896	1,4803	— 0,18

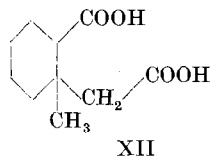
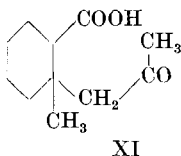
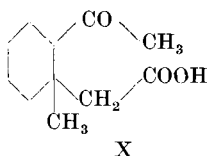
Es wäre danach denkbar, dass der krystallisierte Diketo-ester sowie das daraus erhältliche Diketon trans-Dekalinderivate sind und im flüssigen Diketo-ester die cis-Verbindung beigemischt ist, da nach *Hückel*²⁾ α-cis-Dekalon leicht in die trans-Verbindung übergeht, während die umgekehrte Umwandlung nicht bekannt ist. Es ist aber unsicher, ob sich diese Erfahrungen auf die Diketo-dekalone übertragen lassen.

In analoger Weise wurde aus dem 1-Methyl-2-acetyl-cyclohexen-(1) (VII) das Gemisch des 9-Methyl-diketo-dekalins (VIII) mit den durch Ringsprengung entstehenden Ketosäuren (X und XI) erhalten. Der als Zwischenprodukt auftretende Diketo-ester war in diesem Falle nicht krystallisiert zu gewinnen. Zur Charakterisierung wurde das Gemisch der Verseifungsprodukte mit Bromlauge oxydiert, wobei man über den Ester die Dicarbonsäure XII erhielt, die aus allen drei möglichen Verseifungsprodukten (IX, X und XI) zu erwarten war.



¹⁾ B. 58, 1449 (1925).

²⁾ A. 441, 1 (1925).



Der aus dem Gemisch durch Reduktion nach *Clemmensen* bereitete und wie oben gereinigte Kohlenwasserstoff (IX) war ziemlich einheitlich. Seine Daten:

$$\text{Sdp. } 70\text{--}71^\circ (12), \quad d_4^{20} = 0,858, \quad n_D^{20} = 1,4631, \quad \text{EM}_D = + 0,22$$

lassen erkennen, dass es sich dabei wahrscheinlicherwise um die *trans*-Verbindung handelt, wonach also die Einführung einer Methylgruppe in die 9-Stellung eine Erniedrigung der Dichte gegenüber dem *trans*-Dekalin zur Folge gehabt hätte. Um den Einfluss einer Methylgruppe im *trans*-Dekalin kennen zu lernen, haben wir ein anderes Methyl-*trans*-dekalin nach einer sterisch einwandfreien Synthese hergestellt, wobei wir auf Grund aller Erfahrungen voraussetzen konnten, dass die Stellung der Methylgruppe nur von untergeordnetem Einfluss auf die Daten sein wird.

Ausgegangen sind wir dazu vom β -*trans*-Dekalol, das wir nach *Hückel*¹⁾ aus technischem Dekalol isolierten. Die Konfiguration des Dekalinringes in diesem Körper ist von *Hückel* in einwandfreier Weise bewiesen worden. Das durch Oxydation des β -*trans*-Dekalols mit Chromsäure erhaltene Dekalon wurde mit Methyl-magnesiumjodid umgesetzt. Aus dem gewonnenen tertiären Alkohol spaltete man mit Ameisensäure Wasser ab und unterzog das entstandene 2-Methyl-*trans*-oktalin der katalytischen Hydrierung. Die Daten des entstandenen 2-Methyl-*trans*-dekalins:

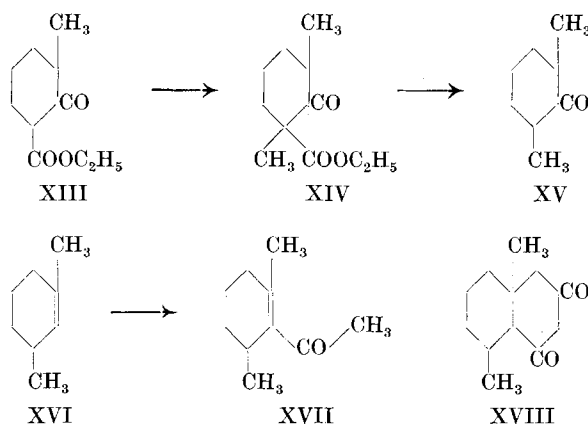
$$\text{Sdp. } 76^\circ (12 \text{ mm}), \quad d_4^{20} = 0,867, \quad n_D^{20} = 1,4681, \quad \text{EM}_D = + 0,15$$

zeigen, dass auch in diesem Falle d und n_D etwas geringer sind als beim *trans*-Dekalin, wodurch also kein Zweifel mehr übrig bleiben kann, dass wir nach obiger Methode das 9-Methyl-*trans*-dekalin (IX) erhalten hatten.

Als nächstes wurde das 4,9-Dimethyl-dekalin hergestellt, wobei als Ausgangskörper 1,3-Dimethyl-cyclohexen-(1) (XVI) nötig war. Durch Kondensation des 1-Methyl-cyclohexanons mit Oxalester und Destillation des Kondensationsprodukts wurde der Methylketo-ester XIII hergestellt, der mit Natriummethylat und Methylbromid methyliert wurde. Zur Ketonspaltung des Dimethyl-cyclohexanon-carbonesters XIV erwies sich im Vergleich zu den üblichen Methoden längeres Stehenlassen mit konzentrierter methylalkoholischer Kalilauge als besonders günstig. Das so in guter Ausbeute

¹⁾ A. 451, 123 (1926).

erhaltene 1,3-Dimethyl-cyclohexanon-(2) (XV) lieferte, ähnlich wie nach den meisten bekannten Gewinnungsmethoden dieses Ketons, ein bei 176° schmelzendes Semicarbazon. Der aus dem Keton durch Reduktion mit Natrium und feuchtem Äther hergestellte Alkohol gab bei der Wasserabspaltung mit Kaliumbisulfat das gesuchte 1,3-Dimethyl-cyclohexen-(1). Zum Beweis, dass die Doppelbindung nicht zwischen den Kohlenstoffatomen 3 und 4 liegt, wurde das mit verdünnter Permanganatlösung aus dem Kohlenwasserstoff hergestellte Glykol mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, wobei die stereoisomere Form des 1,3-Dimethyl-cyclohexanons-(2) entstand, die ein bei 196° schmelzendes Semicarbazon¹⁾ lieferte. Wäre die Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen 3 und 4 gewesen, so hätten die ausgeführten Reaktionen die Entstehung des 1,3-Dimethyl-cyclohexanons-(4) zur Folge gehabt. Das Semicarbazon des letzteren schmilzt bei 190° und ein zum Vergleich hergestelltes Präparat (vgl. darüber den experimentellen Teil) gab mit dem oben über das Glykol erhaltenen Semicarbazon vom Smp. 196° gemischt eine starke Depression.

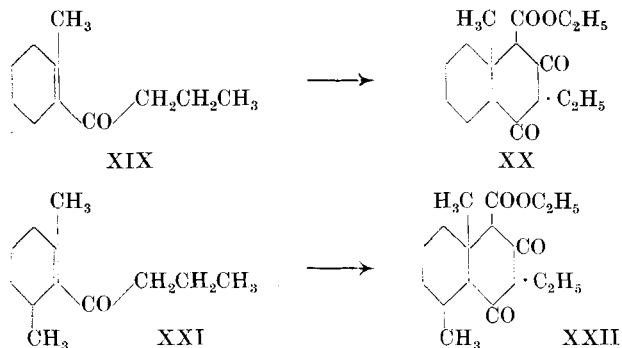


Das aus dem Kohlenwasserstoff XVI in der üblichen Weise mit Acetylchlorid und Zinntetrachlorid gewonnene Keton XVII lieferte bei der Kondensation mit Malonester wieder einen amorphen Diketo-ester, der sowohl bei alkalischer wie saurer Verseifung ein gut krystallisiertes Diketon (XVIII) vom Smp. 166° ergab, woraus durch Reduktion nach *Clemmensen* das 4,9-Dimethyl-trans-dekalin erhalten wurde.

Schliesslich wurde das 3-Äthyl-9-methyl-trans-dekalin, ausgehend vom 1-Methyl-2-butyryl-cyclohexen-(1) (XIX) (letzteres gewonnen aus Methyl-cyclohexen und Butyrylchlorid) und das

¹⁾ Zelinsky, B. 30, 1543 (1897).

3-Äthyl-5,9-dimethyl-trans-dekalin, ausgehend vom aus Dimethylcyclohexen (XVI) und Butyrylchlorid bereiteten 1,3-Dimethyl-2-butyryl-cyclohexen-(2) (XXI), hergestellt, wobei die amorphen Diketo-ester XX und XXII als Zwischenprodukte auftraten.



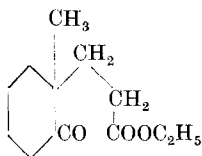
Die Daten der letzten drei Kohlenwasserstoffe waren:

	Sdp. _{12 mm}	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	EM _D
4,9-Dimethyl-trans-dekalin	77—78°	0,863	1,4659	+ 0,08
3-Äthyl-9-methyl-trans-dekalin	97—98°	0,863	1,4665	+ 0,04
3-Äthyl-5,9-dimethyl-trans-dekalin . .	112—113°	0,870	1,4727	+ 0,10

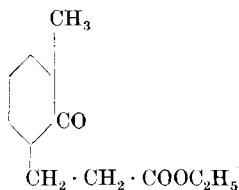
Es ist daraus ohne weiteres ersichtlich, dass es sich um trans-Dekalinderivate handelt.

Bevor diese Methodik, die die Gewinnung aller gewünschter Alkyl-dekalin erlaubt, ausgearbeitet war, waren wir mit zwei anderen synthetischen Methoden zur Herstellung von geeigneten Dekalinderivaten beschäftigt, die sich jedoch im Vergleich mit dem obigen Wege als zu umständlich erwiesen und daher abgebrochen wurden.

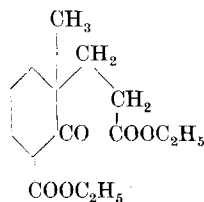
1. 1-Methyl-cyclohexanon wurde mit Natriumamid und β -Chlorpropionester umgesetzt, wobei erfahrungsgemäss ein Gemisch der beiden möglichen Kondensationsprodukte XXIII und XXIV entstehen musste. Zur Isolierung der reinen Verbindung XXIII wurde das Gemisch mit Oxalester kondensiert und der durch Destillation erhaltene Keto-ester XXV durch Kochen mit Salzsäure hydrolysiert. Die erhaltene Ketsäure wurde wieder verestert und dann der Ketoester XXIII mit Zink und Bromessigester kondensiert. Der so in schlechter Ausbeute gewonnene ungesättigte Dicarbonester XXVI wurde nicht weiter verarbeitet. Es war beabsichtigt, denselben nach der katalytischen Hydrierung dem Ringschluss zu unterwerfen, wobei das 3-Keto-9-methyl-dekalin zu erwarten gewesen wäre.



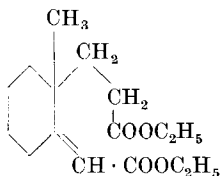
XXIII



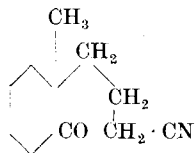
XXIV



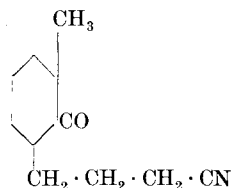
XXV



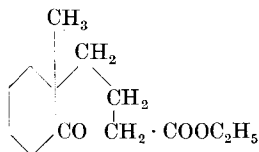
XXVI



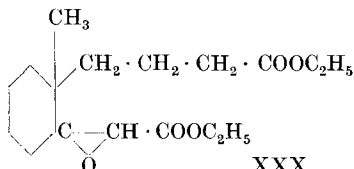
XXVII



XXVIII



XXIX



XXX

2. 1-Methyl-cyclohexanon wurde mit Natriumamid und γ -Jodbutyronitril kondensiert, wobei wiederum ein Gemisch der beiden Kondensationsprodukte XXVII und XXVIII zu erwarten war. Das Nitrilgemisch wurde durch Erwärmen mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure verseift und das Gemisch der Ester wie bei 1 durch Kondensation mit Oxalester und analoge Verarbeitung getrennt. Der reine Keto-ester XXIX wurde mit Chloressigester und Natriumäthylat in den Glycidester XXX umgewandelt, den man nicht weiter verarbeitete. Es war hier Umwandlung in die Aldehydsäure und Oxydation derselben zur Dicarbonsäure geplant, die zum 4-Keto-9-methyl-dekalin hätte cyclisiert werden sollen.

Experimenteller Teil.

Synthese des cis- und des trans-Dekalins.

(Mitbearbeitet von H. A. Boekennoogen, J. van der Kamp und P. Nebbeling).

Herstellung des 1-Acetyl-cyclohexen-(1) (I).

Gearbeitet wurde unter Benützung der Angaben von Darzens¹⁾. Zu einer auf -10° abgekühlten Lösung von 500 g Zinntetrachlorid in 1200 g Schwefelkohlenstoff wurde unter Rühren ein Gemisch von 164 g Cyclohexen und 156 g Acetylchlorid zugefügt, wobei man darauf achtete, dass die Temperatur nicht über -5° stieg. Das

¹⁾ C. r. 150, 707 (1910).

Reaktionsgemisch liess man über Nacht bei Zimmertemperatur stehen und versetzte es dann nach Abkühlung auf 0° mit Eis. Nach dem Abtrennen der Schwefelkohlenstofflösung und Verdampfen derselben wurde der Rückstand mit 190 g Diäthylanilin 3 Stunden auf 180° am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit Eis und Salzsäure geschüttelt und das Reaktionsprodukt destilliert. Man erhielt so 120 g des bei 88—93° (14 mm) siedenden Acetyl-cyclohexens, entsprechend einer fast 50-proz. Ausbeute¹⁾.

Herstellung des 1,3-Diketo-dekalin-4-carbonesters (II).

Zu einer Lösung von 31 g Natrium in 440 cm³ absolutem Alkohol wurden in der Kälte 213 g Malonester und darauf 137 g Acetyl-cyclohexen zugefügt. Nach mehrstündigem Stehen wurde das Reaktionsgemisch 6 Stunden am Wasserbade am Rückfluss gekocht, worauf man den grössten Teil des Alkohols abdestillierte. Die neutralen Produkte wurden nach Zusatz von Wasser mit Äther ausgezogen. Beim Destillieren derselben kann noch eine geringe Menge des Acetyl-cyclohexens zurückgewonnen werden. Die wässrige Lösung wurde mit starker Salzsäure angesäuert und das abgeschiedene Öl in Äther aufgenommen. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels liess man den Rückstand bei gewöhnlicher Temperatur stehen, wobei er allmählich krystallisierte. Nach 12-tägigem Stehen wurde das Gemisch mit wenig kaltem Alkohol angerührt, worauf man die festen Anteile abfiltrierte. Man erhielt so 66 g krystallisiertes und 163 g flüssiges Produkt. Der feste Anteil schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 113—114°, entsprechend den Angaben von *Kon* und *Qudrat-I-Khuda*, und besteht aus dem Diketo-dekalin-dicarbonester.

Verseifung des Diketo-esters (II).

Kon und *Qudrat-I-Khuda* geben an, beim Verseifen des Diketo-esters mit kochendem wässrigen Barythydrat ein flüssiges Verseifungsprodukt erhalten zu haben, bei längerem Kochen mit 20-proz. methylalkoholischer Kalilauge dagegen ein teilweise erstarrendes Produkt, woraus sich das bei 142° schmelzende Diketo-dekalin III gewinnen liess. Nach verschiedenen Vorversuchen schien uns die Verseifung des Diketo-esters durch Kochen mit Salzsäure die besten Ausbeuten zu liefern. So wurden z. B. 60 g des festen Diketo-esters mit 600 cm³ 15-proz. Salzsäure 6 Stunden gekocht. Das Gemisch wurde dann mit Äther erschöpfend extrahiert. Beim Destillieren des Extraktes erhielt man 32,4 g eines bei 143—146° (0,5 mm) siedenden dickflüssigen schwach gefärbten Öls. Aus den 163 g des flüssigen Diketo-esters erhielt man in analoger Weise etwa 70 g eines ungefähr bei der gleichen Temperatur, aber weniger scharf siedenden Öls.

¹⁾ Genau nach den Angaben von *Darzens*, während die von *Kon* und *Qudrat-I-Khuda*, Soc. 1926, 3071, erzielte 40% nicht überschritt.

Beide Verseifungsprodukte neigten auch bei wochenlangem Stehen nur wenig zur Krystallisation, da sich die abgeschiedenen geringfügigen Krystallmengen nicht vermehrten. Es musste daher auf eine Reinigung durch Krystallisation verzichtet werden. Die Analysenwerte von verschiedenen Fraktionen des Verseifungsproduktes sowohl des festen, wie auch des flüssigen Diketo-esters lagen zwischen 65,3 bis 65,7% C und bei etwa 8,8% H, während für das Diketo-dekalin $C_{10}H_{14}O_2$ 72,3% C und 8,4% H berechnet sind. Für die daraus durch Ringaufspaltung entstehende Ketosäure $C_{10}H_{16}O_3$ (bzw. das Gemisch der zwei möglichen Isomeren IV und V) sind berechnet 65,2% C und 8,7% H. Es ergibt sich daraus, dass der grösste Teil des Verseifungsproduktes aus der Ketosäure und nur eine geringe Menge aus dem Diketon besteht. Dies zeigt auch die Analyse des aus dem Verseifungsprodukt erhaltenen Semicarbazon, wovon 14 g aus 21 g Ausgangsmaterial gewonnen wurden. Der Smp. liegt nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 179°.

4,215 mg Subst. gaben 8,395 mg CO_2 und 3,02 mg H_2O
 2,162 mg Subst. gaben 0,342 cm^3 N_2 (21°, 725 mm)
 $C_{11}H_{19}O_3N_3$ Ber. C 54,73 H 7,96 N 17,41%
 Gef. „ 54,32 „ 8,02 „ 17,52%

Gewinnung des trans- und des cis-Dekalins.

Die Verseifungsprodukte des Diketo-esters wurden nach folgender Vorschrift nach *Clemmensen* reduziert. 10 g Verseifungsprodukt wurden mit 80 g amalgamiertem Zink und 20 cm^3 konz. Salzsäure im Ölbad am Rückfluss auf 170° Ölbadtemperatur erhitzt; nach einiger Zeit wurde begonnen die Lösung ab und zu mit Chlorwasserstoffgas zu sättigen, wobei man beachten muss, dass nicht zu viel Chlorwasserstoff entweicht, um Verluste an Dekalin zu vermeiden. Mit dem so erhaltenen Produkt wurde die ganze Operation noch einmal wiederholt. Das Reaktionsprodukt wurde schliesslich mit Wasserdampf destilliert, das übergegangene Öl in Äther aufgenommen, mit Natronlauge gewaschen und dann unter 12 mm Druck destilliert.

Aus festem Diketo-ester. Man erhielt so aus 17 g Verseifungsprodukt des festen Diketo-esters 2,5 g eines zwischen 60—70° (12 mm) siedenden Destillats, das nach 2-tägigem Erhitzen mit Kalium auf 180° nochmals destilliert wurde. Neben einem ganz geringen Vor- und Nachlauf wurden dabei folgende zwei Fraktionen aufgefangen:

	Sdp. _{12 mm}	d_4^{20}	n_D^{20}	M_D	EM_D
1.	60,5—61,5°	0,8688	1,4680	44,19	+ 0,21
2.	61,5—63°	0,8739	1,4710	44,17	+ 0,19

Beide Fraktionen wurden zusammen nochmals 24 Stunden mit Kalium erhitzt und dann ermittelte man von der bei 62—63° (12 mm) siedenden Mittelfraktion die Daten (bei 20°):

0,8699 1,4701 44,30 + 0,32

Das Präparat erwies sich gegenüber Brom und Tetranitromethan als ganz schwach ungesättigt. Es wurde durch 1-stündiges Schütteln mit verdünnter alkalischer Permanganatlösung, wobei kurze Zeit bis auf 60° erwärmt wurde, gereinigt und dann über Natrium destilliert. Der Siedepunkt war der gleiche und auch die anderen Daten nur wenig verändert:

$d_4^{20} = 0,8667$, $n_D^{20} = 1,4691$, M_D Ber. für $C_{10}H_{18} = 43,98$, Gef. = 44,39, $EM_{15} = 0,41$

Es liegt hier also reines trans-Dekalin vor.

0,0721 g Subst. gaben 0,2296 g CO_2 und 0,0834 g H_2O

$C_{10}H_{18}$ Ber. C 86,87 H 13,13%
Gef. „ 86,84 „ 12,95%

Aus flüssigem Diketo-ester. Aus 46 g Verseifungsprodukt des flüssigen Diketo-esters erhielt man 9,5 g Dekalingemisch vom Sdp. 60—72° (12 mm). Nach 2-tägigem Erhitzen über Kalium waren die Daten der einzelnen Fraktionen:

	Sdp. _{12 mm}	d_4^{20}	n_D^{20}
1.	61—63°	0,8701	1,4683
2.	63—64°	0,8736	1,4720
3.	64—65°	0,8770	1,4738
4.	65—67°	0,8821	1,4764
5.	67—69°	0,8966	1,4827

Die Fraktionen 2 und 5 wurden nochmals 1 Tag über Kalium erhitzt, wonach sie folgende Daten aufwiesen:

	Sdp. _{12 mm}	d_4^{20}	n_D^{20}	M_D	EM_D
2.	63—64°	0,8713	1,4710	44,30	+ 0,32
5.	68—70°	0,8962	1,4803	43,80	— 0,18

Die tieferen Fraktionen enthalten also trans- und die höheren cis-Dekalin.

Synthese des 9-Methyl-trans-dekalins.

(Mitbearbeitet von Th. Ausems, A. Baart und H. J. Wignan).

Das Methyl-cyclohexen wurde durch Wasserabspaltung aus dem käuflichen 1-Methyl-cyclohexanon-(2) gewonnen. Zu diesem Zwecke wurde das Carbinol mit dem halben Gewicht wasserfreien

Kaliumbisulfats in einem *Ladenburg*-Kolben auf 180—190° erhitzt, wobei das gebildete Methyl-cyclohexen überdestillierte. Das Destillat wurde nochmals mit frischem Kaliumbisulfat in der gleichen Weise behandelt. Der rektifizierte Kohlenwasserstoff sott bei 105°.

In der oben beschriebenen Weise wurde aus einem Gemisch von 184 g Methyl-cyclohexen und 128 g Acetylchlorid, ferner 400 g Zinntetrachlorid in 960 g Schwefelkohlenstoff etwa 100 g des Ketons VII vom Sdp. 80—90° (12 mm), wovon bei weitem die Hauptmenge bei 84—85° übergang, gewonnen. Das Semicarbazon schmolz bei 213°.

Die Kondensation des 1-Methyl-2-acetyl-cyclohexen-(1) mit Malonester in der beschriebenen Weise lieferte ein Kondensationsprodukt, das auch bei längerem Stehen nicht krystallisierte und daher direkt weiter verseift wurde. Es wurden dabei mit Barythydrat wie auch mit Salzsäure ungefähr die gleichen Resultate erzielt. Der rohe 9-Methyl-2,4-diketo-dekalin-1-carbon-ester wurde z. B. 10 Stunden mit 10-proz. Salzsäure gekocht und dann schied man das Verseifungsprodukt mit Lauge in saure und neutrale Bestandteile. Beim Destillieren der sauren Anteile erhielt man ein in der Hauptsache bei etwa 160° (0,5 mm) siedendes dickflüssiges Öl, dessen Analysenwerte bei verschiedenen Darstellungen zwischen C 70,0—68,8 und H 9,2—8,8% lagen, während für das Methyl-diketo-dekalin VIII $C_{11}H_{16}O_2$ C 73,3 und H 8,9% und für die daraus durch Ringsprengung abgeleitete Ketonsäure $C_{11}H_{18}O_3$ (X bzw. XI) C 66,7 und H 9,1% berechnet sind. Aus 90 g des Methyl-acetyl-cyclohexens wurden 15—20 g dieses Gemisches erhalten. Versuche, das Gemisch durch Auflösen in Lauge und Fällen mit Kohlensäure zu trennen lieferten keine reinen Produkte.

Zur Charakterisierung wurde das Gemisch der Verseifungsprodukte mit Bromlauge oxydiert. Es wurden dazu 6 g desselben in 15 cm³ Natronlauge gelöst und unter Eiskühlung mit einer Lösung von 9 g Brom in 200 cm³ 10-proz. Natronlauge versetzt. Nach 1-stündigem Stehen bei 0° wurden die neutralen Anteile mit Äther ausgezogen, die alkalische Lösung mit schwefliger Säure gesättigt, Schwefelsäure zugefügt und mit Äther extrahiert. Die erhaltene Säure wurde über das Silbersalz in den Methylester umgewandelt, der bei etwa 140° (12 mm) sott.

$C_{12}H_{20}O_4$	Ber. C 63,11	H 8,85%
(Dimethylester von XII)	Gef. „ 62,95	„ 9,10%

Der Rest des Gemisches der sauren Verseifungsprodukte, enthaltend das Methyl-diketo-dekalin, wurde zweimal nach *Clemmensen* reduziert und das erhaltene Reduktionsprodukt mit Wasserdampf destilliert. Die flüchtigen Anteile gaben in etwa 60-proz. Ausbeute das bei 68—76° (14 mm) siedende rohe 9-Methyl-dekalin, das durch 2-tägiges Erhitzen mit Kalium, Destillieren und nochmaliges 1-tägi-

ges Erhitzen des Destillats mit frischem Kalium gereinigt wurde. Die bei 69—71° (12 mm) siedende Hauptfraktion wurde untersucht.

0,0959 g Subst. gaben 0,3055 g CO₂ und 0,1138 g H₂O

C₁₁H₂₀ Ber. C 86,84 H 13,16%

Gef. „ 86,87 „ 13,28%

$d_4^{20} = 0,8639$, $n_D^{20} = 1,4683$, M_D Ber. für C₁₁H₂₀ = 48,60, Gef. = 48,94, $EM_D = + 0,34$

Beim geringfügigen Vorlauf waren d und n_D etwas kleiner und beim Nachlauf wiesen beide Konstanten einen etwas höheren Wert auf.

Da sich das Produkt als schwach ungesättigt erwies, wurde es durch halbstündiges Erwärmen mit verdünnter Permanganatlösung am Wasserbade gereinigt. Das nunmehr ganz gesättigte, über Kalium destillierte 9-Methyl-trans-dekalin wies folgende Daten auf. Der Sdp. lag bei 70—71° (12 mm).

$d_4^{20} = 0,8583$, $n_D^{20} = 1,4631$, M_D Gef. = 48,82, $EM_D = + 0,22$

Herstellung des 2-Methyl-trans-dekalins.

(Mitbearbeitet von H. J. Edelmann).

Das dazu als Ausgangsmaterial nötige trans- β -Dekalol wurde unter Benützung der Angaben von W. Hüchel¹⁾ aus technischem Dekalol gewonnen. Das von den *Deutschen Hydrierwerken* bezogene Produkt war im Gegensatz zu dem von W. Hüchel benützten grösstenteils fest und wurde durch Abpressen in der hydraulischen Presse von flüssigen Anteilen befreit. 200 g des festen Presskuchens wurden 6 Stunden mit 100 g wasserfreier Oxalsäure auf 120—125° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser ausgezogen und der ungelöste Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhielt so 25 g Krystalle vom Smp. 143°, die durch 12-stündiges Kochen mit der 3-fachen Menge 15-proz. Kalilauge verseift wurden. Der Schmelzpunkt der gewonnenen 15 g trans- β -Dekalol lag bei 53°²⁾, der Sdp. bei 115—116° (12 mm).

Zur Oxydation wurden 13 g dieses Dekalols durch Zusatz von wenig Benzol verflüssigt und dann allmählich unter Umschütteln mit einer Lösung von 6,5 g Chromtrioxyd in 120 cm³ Wasser und 6,5 cm³ konz. Schwefelsäure versetzt und das Gemisch bis zur vollständigen Oxydation auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Bei der Aufarbeitung erhielt man so mindestens 12 g trans- β -Dekalon vom Sdp. 112—112,5° (12 mm). Dessen Daten $d_4^{20} = 0,9758$, $n_D^{20} = 1,4807$ stimmen ausgezeichnet mit den von Hüchel³⁾ angegebenen überein.

12 g des erhaltenen trans- β -Dekalons wurden mit einer Grignard'schen Lösung aus 4,8 g Magnesium und 20 g Methylbromid in 200 cm³ absolutem Äther behandelt. Das Reaktionsprodukt soll

¹⁾ A. 451, 123 (1926).

²⁾ Diese Schmelzpunkte stimmen genau mit den von Hüchel, l. c., angegebenen überein.

³⁾ l. c. 126.

bei 112—113° (12 mm) als dickflüssiges Öl. Es bestand nach der Analyse aus dem erwarteten Methylcarbinol.

0,1002 g Subst. gaben 0,2883 g CO₂ und 0,1078 g H₂O

C₁₁H₂₀O Ber. C 78,48 H 12,01%

Gef. „ 78,52 „ 12,04%

Die erhaltenen 11 g des Methyl-dekalols wurden am kochenden Wasserbade mit dem doppelten Gewichte 95-proz. Ameisensäure einige Stunden erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde nach der Aufarbeitung destilliert und, nachdem es sich dem Siedepunkt nach als Kohlenwasserstoff erwies, durch mehrstündiges Erhitzen mit Natrium auf 150° gereinigt. Nach nochmaligem Destillieren lag der Sdp. bei 78—80° (13 mm).

Die gewonnenen 6 g des Methyl-oktalins wurden katalytisch hydriert (Platinosyd, Cyclohexanlösung). Es wurde so das trans-β-Methyl-dekalin vom Sdp. 76° (12 mm) erhalten. Die Daten waren: $d_4^{20} = 0,8670$, $n_D^{20} = 1,4681$, M_D Ber. für C₁₁H₂₀ = 48,60, Gef. = 48,75, $EM_D = +0,15$

Synthese des 4,9-Dimethyl-trans-dekalins.

(Teilweise mitbearbeitet von H. Goedhart).

Gewinnung von 1,3-Dimethyl-cyclohexanon-(2).

Käufliches 1-Methyl-cyclohexanon-(2) der *Deutschen Hydrierwerke A. G.* wurde nach den Angaben von Kötze und Meyer¹⁾ mit Oxalester kondensiert. Zu einer Lösung von 40 g Natrium in 650 cm³ Alkohol wurde ein Gemisch von 300 g Oxalester und 200 g 1-Methyl-cyclohexanon-(2) tropfenweise zugefügt, wobei durch Kühlung mit einer Eis-Kochsalzmischung gesorgt wurde, dass die Innentemperatur des Gemisches nicht über — 10° stieg. Man liess noch zwei Stunden bei 0° stehen und dann über Nacht bei Zimmertemperatur. Aufgearbeitet wurde durch Giessen auf Eis und Ansäuern mit Salzsäure. Das Reaktionsprodukt wurde zuerst im Vakuum bis auf 100° erhitzt zur Entfernung der nicht umgesetzten Ausgangsstoffe. Dann wurde bis zum Aufhören der anfangs heftigen Gasentwicklung auf 180° erhitzt. Den Rückstand destillierte man unter 12 mm Druck, wobei der 1-Methyl-cyclohexanon-2-on-3-carbonester (XIII) bei 114—116° sott. Die Ausbeute betrug 70%.

Methylierung. Zu einem auf — 10° gekühlten Gemisch von 185 g Methyl-cyclohexanon-carbonester und 120 g Methylbromid wurde unter andauerndem Umschütteln eine Lösung von 23 g Natrium in 200 cm³ Methylalkohol zugetropft. Die Anwendung von Methylalkohol ist dabei wichtig, da sich bei einem Vorversuch herausstellte, dass die Natriumverbindung des Methyl-cyclohexanon-carbonesters in Äthylalkohol ziemlich schwer löslich ist und daher zu langsam mit Methylbromid in Umsetzung tritt. Das Reaktionsgemisch wird

¹⁾ B. 45, 3703 (1912).

über Nacht unter Eiskühlung stehen gelassen, dann verdampfte man durch Erwärmen im Vakuum das überschüssige Methylbromid und den Methylalkohol, fügte Wasser zu und zog mit Äther aus. Zur Entfernung der nicht methylierten Anteile des Methyl-cyclohexanon-carbonesters wurde die ätherische Lösung etwa 10 mal mit 15-proz. Kalilauge und dann einigemal mit Wasser ausgeschüttelt. Die Anwendung von Natronlauge führte dabei weniger gut zum Ziele, da die Natriumverbindung des Keto-esters zu schlecht löslich ist. Das Reaktionsprodukt, das mit Eisen(III)chlorid keine nennenswerte Färbung mehr gab, wurde nun destilliert. Man erhielt so 140 g des 1,3-Dimethyl-cyclohexan-2-on-3-carbonesters (XIV) vom Sdp. 112—118° (12 mm).

0,1167 g Subst. gaben 0,2842 g CO₂ und 0,0981 g H₂O

C ₁₁ H ₁₈ O ₃	Ber. C	66,63	H	9,15%
	Gef. „	66,43	„	9,41%

Ketonspaltung. Kochen des Keto-esters XIV mit wässrigen oder alkoholischen Lösungen von Salzsäure, Schwefelsäure oder Bromwasserstoffsäure lieferten das gesuchte Dimethyl-cyclohexanon in nur geringer Ausbeute und verunreinigt mit nicht näher untersuchten Beimengungen. Ein gutes Resultat wurde dagegen nach folgender Methode erzielt. 170 g gepulvertes Kaliumhydroxyd wurde durch Kochen mit 200 g Methylalkohol in Lösung gebracht. Der Kolben wurde dann mit einem Kork verschlossen und unter Eiskühlung kräftig geschüttelt, wobei sich aus der Lösung ganz feine Krystalle abscheiden. Zu diesem Gemisch wurde unter Eiskühlung 200 g des Dimethyl-cyclohexanon-carbonesters zugegeben. Man liess dann das Reaktionsgemisch bei Zimmertemperatur stehen. Nach einigen Stunden wurde es ganz fest, wohl infolge Abscheidung des Kaliumsalzes der Ketosäure. Nach einigen Tagen trat wieder Verflüssigung ein, während sich ein feiner Niederschlag von Kaliumcarbonat abschied, also schon bei Zimmertemperatur teilweise Abspaltung von Kohlendioxyd und Bildung des Dimethyl-cyclohexanons stattfand. Zur Aufarbeitung wurde im Vakuum bei 25° der Methylalkohol abgesaugt, worauf man den festen Rückstand in Wasser auflöste und das abgeschiedene Dimethyl-cyclohexanon in Äther aufnahm. Die alkalische Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert, wobei heftige Kohlendioxydentwicklung stattfand. Die Lösung wurde nun einer Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Das dabei übergehende Dimethyl-cyclohexanon wurde in Äther aufgenommen und durch Schütteln mit Lauge von geringen sauren Beimengungen befreit. Im Rückstand der Destillation mit Wasserdampf war Dimethyl-pimelinsäure enthalten. Durch Destillation der neutralen Produkte erhielt man 100 g des 1,3-Dimethyl-cyclohexan-2-ons (XV) vom Sdp. 62° (12 mm). Dessen Daten

$d_4^{20} = 0,9122$, $n_D^{20} = 1,4481$, M_D Ber. für C₈H₁₄O 36,95, gef. = 37,02

stimmen gut mit den von *Wallach*¹⁾ angegebenen überein, ebenso auch der Schmelzpunkt des Semicarbazons, der bei 176° lag; es war leicht in reiner Form zu erhalten.

Analyse des Ketons:	Gef. C 76,1	H 11,4%
C ₈ H ₁₄ O	Ber. „ 76,2	„ 11,1%

Gewinnung des 1,3-Dimethyl-cyclohexen-(1).

75 g Keton gelöst in 75 cm³ Äther wurden in einem mit Rückflusskühler, Rührer und Tropftrichter versehenen Kolben mit 75 g Natrium versetzt und dann das Natrium durch Zutropfenlassen von Wasser in Lösung gebracht. Die Dauer der Operation betrug ungefähr 6 Stunden. Das in fast quantitativer Ausbeute erhaltene Carbinol sott bei 73° (16 mm) bzw. 172° (750 mm).

$d_4^{20} = 0,9115$, $n_D^{20} = 1,4619$, M_D Ber. für C₈H₁₆O = 38,47, Gef. = 38,58

0,0909 g Subst. gaben 0,2500 g CO₂ und 0,1040 g H₂O

C ₈ H ₁₆ O	Ber. C 74,93	H 12,50%
	Gef. „ 75,02	„ 12,80%

Die Substanz krystallisierte beim Stehen zum Teil in langen Nadeln.

Wasserabspaltung. Das Carbinol wurde mit dem doppelten Gewicht gepulverten wasserfreien Kaliumbisulfats in einem *Ladenburg*-Kolben auf 180—190° erhitzt, wobei das gebildete Dimethylcyclohexen zusammen mit Wasser und etwas Carbinol übergeht. Das Destillat wurde vom Wasser befreit und nochmals mit frischem Kaliumbisulfat behandelt. Aus den beiden Rückständen wurde durch Destillation im Vakuum das nicht umgesetzte Carbinol regeneriert. Dasselbe krystallisiert nach kurzer Zeit vollständig und besteht wahrscheinlich aus einer Modifikation, die nur schwer Wasser abspaltet. Die Ausbeute an 1,3-Dimethyl-cyclohexen-(1) (XVI) war 70%, der Sdp. lag bei 124—126°.

$d_4^{20} = 0,8006$, $n_D^{20} = 1,4487$, M_D Ber. für C₈H₁₄ = 36,48, Gef. = 36,89

0,1323 g Subst. gaben 0,4227 g CO₂ und 0,1529 g H₂O

C ₈ H ₁₄	Ber. C 87,3	H 12,7 %
	Gef. „ 87,16	„ 12,93%

Konstitutionsbeweis für das 1,3-Dimethyl-cyclohexen-(1).

Oxydation zur Ketosäure. 5,2 g Dimethyl-cyclohexen wurden mit einer 3 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge 3-proz. Kaliumpermanganatlösung unter kräftigem Rühren bei 0° vorsichtig oxydiert. Die wasserlöslichen sauren Oxydationsprodukte wurden mit Äther extrahiert und durch Destillation gereinigt. Der Siedepunkt des dickflüssigen Öls lag bei 150—155° (12 mm).

0,1066 g Subst. gaben 0,2371 g CO₂ und 0,0844 g H₂O

C ₈ H ₁₄ O ₃	Ber. C 60,73	H 8,92%
	Gef. „ 60,67	„ 8,86%

¹⁾ A. 397, 200 (1913).

Bei der Oxydation der Ketosäure mit Bromlauge wurde ein nicht einfach trennbares Gemisch erhalten.

Umwandlung des Glykols ins 1,3-Dimethyl-cyclohexanon-(2). 5,2 g Dimethyl-cyclohexen wurden mit einer 1-proz. Lösung von 10 g Kaliumpermanganat unter kräftigem Rühren bei 0° oxydiert. Nach der Entfärbung des Permanganats wurde der nicht angegriffene Kohlenwasserstoff mit Wasserdampf abdestilliert. Der Destillationsrückstand wurde erschöpfend mit Äther extrahiert. Der nicht zur Krystallisation neigende Extrakt wurde einige Stunden mit 20-proz. Schwefelsäure gekocht. Das mit Äther ausgezogene Reaktionsprodukt lieferte beim Destillieren neben 2 g Rückstand 1,5 g eines bei 60—70° (12 mm) siedenden Öls, das vollständig ins Semicarbazon übergeht. Dieses schmolz schon nach einmaligem Umkrystallisieren bei 196°.

5,140 g Subst. gaben 11,090 mg CO₂ und 4,23 mg H₂O

C₉H₁₇ON₃ Ber. C 58,97 H 9,36%

Gef. „ 58,84 „ 9,21%

Es liegt hier das Semicarbazon der diastereomeren Form des 1,3-Dimethyl-cyclohexanon-(2) vor¹⁾. Um auszuschliessen, dass nicht etwa das nach der Literatur²⁾ bei 190° schmelzende Semicarbazon des 1,3-Dimethyl-cyclohexanon-(4) vorliegt, wurde letzteres bereitet durch Methylieren des aus 1,4-Methyl-cyclohexanon und Oxalester gewonnenen Keto-esters und Verseifung desselben nach den oben beschriebenen Methoden. Das Gemisch der beiden bei 190° und 196° schmelzenden Semicarbazone schmolz unscharf bei etwa 185°.

Herstellung des 4,9-Dimethyl-5,7-diketo-trans-dekalins (XVIII).

Das 1,3-Dimethyl-cyclohexen-(2) wurde in der beschriebenen Weise mit Acetylchlorid in Gegenwart von Zinntetrachlorid umgesetzt. Aus 44 g des Kohlenwasserstoffs erhielt man beim Destillieren des Reaktionsproduktes nach dem Behandeln mit Diäthylanilin 27 g des bei etwa 90—95° (14 mm) siedenden 1,3-Dimethyl-2-acetyl-cyclohexen-(2) (XVII) neben 4 g unverändertem Kohlenwasserstoff. Zur Charakterisierung wurde aus dem Keton das Semicarbazon hergestellt, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 215° schmolz.

5,200 mg Subst. gaben 11,990 mg CO₂ und 4,22 mg H₂O

C₁₁H₁₉ON₃ Ber. C 63,11 H 9,15%

Gef. „ 62,89 „ 9,08%

27 g der Acetylverbindung wurden mit Malonester kondensiert. Aus den neutralen Produkten der Umsetzung konnte man nach Verseifung des beigemengten Malonesters bei der nachfolgenden Destillation 12 g der Acetylverbindung regenerieren. Die 15 g der erhaltenen sauren Kondensationsprodukte krystallisieren nicht und geben

¹⁾ Zelinsky, B. **30**, 1543 (1897).

²⁾ Sabatier und Mailhe, C. r. **142**, 554 (1906); Ann. chim. [8] **10**, 570 (1907).

in starker Verdünnung mit Eisen(III)chlorid eine rotbraune Farbe. Zur Verseifung des darin enthaltenen 4,9-Dimethyl-5,7-diketo-dekalin-8-carbonesters wurden zwei Methoden versucht.

Die Verseifung mit der etwa 50-proz. methylalkoholischen Kalilauge in der Kälte wurde nach der oben bei der Herstellung des Dimethyl-cyclohexanons beschriebenen Vorschrift ausgeführt, wobei nach dem Absaugen des Lösungsmittels im Vakuum in folgender abgeänderter Weise vorgegangen wurde. Der feste Rückstand wurde in Wasser gelöst, mit Salzsäure stark angesäuert und dann 2 Stunden am Wasserbade am Rückfluss erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde nach Verdünnen mit Wasser zunächst mit Äther und dann mit Essigester ausgezogen. Die vereinigten Lösungen wurden nach dem Trocknen mit Natriumsulfat verdampft und nach dem Destillieren des Rückstandes erhielt man, ausgehend von 15 g rohem Diketo-ester, 5 g des rohen Diketons vom Sdp. 150—170° (0,1 mm), die eine hellgefärbte zähe Masse darstellt, die fast keine Färbung mit Eisen(III)-chlorid zeigt. Beim Stehenlassen der ätherischen Lösung krystallisiert das Diketon XVIII aus und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus wässrigem Methylalkohol bei 166°.

In einem anderen Versuch konnte das gleiche Diketon in besserer Ausbeute erhalten werden bei 3-stündigem Kochen von 20 g Diketo-ester mit 15-proz. Salzsäure. Das so erhaltene rohe Diketon krystallisierte fast vollständig. Der Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren wie oben lag bei 166°.

4,536 mg Subst. gaben 12,290 mg CO₂ und 3,84 mg H₂O

C ₁₂ H ₁₈ O ₂	Ber. C 74,2	H 9,3 %
Gef. „	73,90	„ 9,47%

Über das 4,9-Dimethyl-trans-dekalin.

Das krystallisierte Diketon und die flüssigen Beimengungen desselben wurden gesondert nach *Clemmensen* reduziert. Das Reduktionsprodukt wurde mit Wasserdampf destilliert und man untersuchte davon nur die flüchtigen Anteile, die mit Natronlauge von sauren Anteilen befreit wurden. Die bei 75—90° (12 mm) siedende Rohfraktion wurde zweimal durch Erhitzen und Destillieren über Kalium gereinigt. Die Daten der Hauptfraktion des Kohlenwasserstoffs aus dem krystallisierten Diketon waren:

Sdp. 77—78° (12 mm), $d_4^{20} = 0,8655$, $n_D^{20} = 1,4692$, M_D Ber. für C₁₂H₂₂ = 53,22,
Gef. = 53,63, $EM_D = +0,42$

und diejenigen des Kohlenwasserstoffs aus den flüssigen Anteilen des Diketons:

Sdp. 77—80° (12 mm), $d_4^{20} = 0,8679$, $n_D^{20} = 1,4712$, M_D Gef. = 53,42, $EM_D = +0,35$

Da die Bestimmungen der Dichte und Lichtbrechung der verschiedenen Dekaline bei der jeweiligen Zimmertemperatur ausgeführt

wurden, so ermittelte Herr Dr. *H. W. Huyzer* unter Benützung der *Eykman'schen* Apparate an Hand des letzteren Präparates die Temperaturkoeffizienten, die wir bei der Umrechnung anwandten:

$$d_4^{14} = 0,8720, \quad d_D^{34,6} = 0,8554, \quad n_D^{17,5} = 1,4723, \quad n_D^{32,8} = 1,4653.$$

$$\Delta d \text{ pro } 1^\circ = 0,0008, \quad \Delta n_D \text{ pro } 1^\circ = 0,00047$$

Der Kohlenwasserstoff aus dem krystallisierten Diketon wurde durch Erwärmen mit verdünnter Permanganatlösung weiter gereinigt. Die Daten waren:

$$\text{Sdp. } 77\text{--}78^\circ (12 \text{ mm}), \quad d_4^{20} = 0,8633, \quad n_D^{20} = 1,4659, \quad M_D \text{ Gef.} = 53,28, \quad EM_D = + 0,08$$

Synthese des 3-Äthyl-9-methyl-trans-dekalins.

(Mitbearbeitet von *J. H. v. d. Hulst*.)

1-Methyl-2-butyryl-cyclohexen-(1) (XIX). Zu der auf -20° abgekühlten Lösung von 300 g Zinntetrachlorid in 800 g Schwefelkohlenstoff wurde das Gemisch von 100 g 1-Methyl-cyclohexen und 110 g Butyrylchlorid so langsam zugefügt, dass die Innentemperatur nie über -10° stieg. Man erhielt schliesslich 80 g des rohen Ketons, das bei $123\text{--}128^\circ$ (30 mm) sott.

Kondensation mit Malonester und Verseifung. In der üblichen Weise wurde der Diketo-ester XX aus den erhaltenen 80 g Keton bereitet. Das amorphe Produkt erhitzte man 24 Stunden mit 250 cm³ 10-proz. Salzsäure zum Sieden. Beim Fraktionieren der sauren Produkte erhielt man 13 g vom Sdp. $156\text{--}160^\circ$ (0,3 mm). Der Analyse nach (Gef. C 70,7 und H 10,0%) lag ein Gemisch des gesuchten Diketons und der daraus durch Ringaufspaltung abgeleiteten Ketosäure vor.

Reduktion nach Clemmensen. Die Operation wurde wie in den anderen hier beschriebenen Fällen mit der gleichen Substanz zweimal nacheinander ausgeführt. Das durch zweimaliges Destillieren über Kalium erhaltene Öl sott bei $104\text{--}107^\circ$ (20 mm). Nach der Reinigung durch Erhitzen mit Permanganatlösung und nochmaliges Destillieren über Natrium zeigte der Kohlenwasserstoff folgende Daten:

$$\text{Sdp. } 97\text{--}98^\circ (12 \text{ mm}), \quad d_4^{20} = 0,8630, \quad n_D^{20} = 1,4665, \quad M_D \text{ Ber. für } C_{13}H_{24} = 57,84, \\ \text{Gef.} = 57,88, \quad EM_D = + 0,04$$

Synthese des 3-Äthyl-5,9-dimethyl-trans-dekalins.

(Mitbearbeitet von *J. de Liver*.)

Aus dem 1,3-Dimethyl-cyclohexen-(1) wurde in der oben bei der Herstellung der Butyrylverbindung XIX angedeuteten Weise das 1,3-Dimethyl-2-butyryl-cyclohexen-(1) (XXI) hergestellt. Aus 42 g Dimethyl-cyclohexen und 40 g Butyrylchlorid erhielt man 15 g der Butyrylverbindung, die bei etwa 85° (0,3 mm) sott. Daneben wurde die Hauptmenge der angewandten Ausgangsstoffe wieder zurückgewonnen.

Nach erfolgter Malonesterkondensation, wobei man den grössten Teil der Ausgangsstoffe unverändert regenerierte, und Verseifung des erhaltenen Diketo-esters XXII durch Kochen mit 15-proz. Salzsäure erhielt man das bei ungefähr 160° (0,3 mm) siedende rohe Diketon, woraus man durch Reduktion nach *Clemmensen* und die übliche Reinigung (auch mit Permanganat) des gewonnenen rohen Kohlenwasserstoffs schliesslich das reine 3-Äthyl-5,9-dimethyl-trans-dekalin erhielt, das folgende Daten aufwies:

Sdp. 112—113° (14 mm), $d_4^{20} = 0,8703$, $n_D^{20} = 1,4727$, M_D Ber. für $C_{14}H_{26} = 62,46$,
Gef. = 62,56, $EM_D = + 0,10$

Synthese des 1-Methyl-cyclohexyliden-2-essigester-1-(β -propionester).

(Formel XXVI.)

Kondensation von 1-Methyl-cyclohexanon mit β -Jodpropionester.

25 g 1-Methyl-cyclohexanon wurden in ätherischer Lösung 5 Stunden mit 10 g Natriumamid gekocht, dann in der Kälte mit 50 g β -Jodpropionester versetzt. Nachdem die heftige Reaktion nachgelassen hatte, kochte man noch 4 Stunden. Beim Fraktionieren des Reaktionsproduktes erhielt man 17 g vom Sdp. 148—152° (12 mm).

0,1298 g Subst. gaben 0,3242 g CO_2 und 0,1133 g H_2O
 $C_{12}H_{20}O_3$ Ber. C 67,9 H 9,4 %
Gef. „ 68,05 „ 9,75%

Es liegt hier wohl ein Gemisch des 1-Methylcyclohexan-2-on-1-(β -propionester) (Formel XXIII) und 1-Methyl-cyclohexan-2-on-3-(β -propionester) (Formel XXIV) vor.

Bei späteren Wiederholungen der obigen Kondensation wurde β -Chlorpropionester genommen, womit man die gleiche Ausbeute erzielte.

Reindarstellung des 1-Methyl-cyclohexan-2-on-1-(β -propionester).

13,6 g des erhaltenen Gemisches der beiden Keto-ester XXIII und XXIV wurden in 260 cm³ Petroläther mit 9,5 g Oxalester und 1,5 g gepulvertem Natrium zusammengebracht. Da die Umsetzung nur sehr langsam vor sich geht, schüttelte man 2 Tage auf der Schüttelmaschine. Beim wiederholten Destillieren des Kondensationsproduktes im Hochvakuum erhielt man 7 g eines bei 153—157° siedenden Öls (0,3 mm), dessen Analysenwerte auf den 1-Methyl-cyclohexan-2-on-3-carbonester-1-(β -propionester) (Formel XXV) stimmten.

0,1502 g Subst. gaben 0,3507 g CO_2 und 0,1179 g H_2O
 $C_{15}H_{24}O_5$ Ber. C 63,4 H 8,4 %
Gef. „ 63,68 „ 8,78%

Die Verseifung und Ketonspaltung des so erhaltenen β -Ketoesters wurde durch Kochen mit 15-proz. Lauge durchgeführt. Der

Versuch wurde abgebrochen, nachdem die Eisen(III)chloridreaktion verschwunden war. Das saure Umsetzungsprodukt wurde durch 8-stündiges Kochen mit 10-proz. alkoholischer Schwefelsäure verestert. Man erhielt so beim fraktionierten Destillieren einen bei etwa 150° (15 mm) siedenden Anteil, der nach der Analyse aus dem Keto-ester XXIII besteht.

0,1126 g Subst. gaben 0,2795 g CO₂ und 0,0988 g H₂O
 $C_{12}H_{20}O_3$ Ber. C 67,9 H 9,4%
 Gef. „ 67,7 „ 9,8%

Umsetzung mit Bromessigester. Aus 10,5 g reinem Keto-ester, 8,3 g Bromessigester und 3,5 g Zink in Benzollösung erhielt man bei der Aufarbeitung etwa $\frac{2}{3}$ des Keto-esters unverändert zurück. Es wurde daher die Umsetzung einigemal mit dem jeweils regenerierten Material wiederholt. Schliesslich wurden 5 g des bei 130—132° (0,3 mm) siedenden Kondensationsproduktes XXVI erhalten.

0,1188 g Subst. gaben 0,2951 g CO₂ und 0,0965 g H₂O
 $C_{16}H_{26}O_4$ Ber. C 68,1 H 9,2 %
 Gef. „ 67,71 „ 9,09%

Synthese des Glycidesters aus 1-Methyl-1-(γ -buttersäure-äthyl-ester)-cyclohexan-2-on.
 (Formel XXX.)

Kondensation des 1-Methyl-cyclohexanons mit γ -Jodbutyronitril.

Durch Umsetzung von Trimethylen-chlorobromid mit Kaliumcyanid wurde das Chlorbutyronitril hergestellt, das durch Kochen mit Natriumjodid in Aceton zum Jodbutyronitril umgesetzt wurde, das bei 112—113° (16 mm) sott.

15 g 1-Methyl-cyclohexanon wurden mit 5,7 g Natriumamid in 100 cm³ Äther 5 Stunden gekocht, danach 19 g Jodbutyronitril zugesetzt und wieder 5 Stunden gekocht. Bei der Destillation des Reaktionsgemisches erhielt man 4,5 g des Gemisches der Nitrile XXVII und XXVIII, das bei ungefähr 150° (12 mm) sott. Die Verseifung des Nitrilgemisches geschah am besten durch Behandlung mit 48-proz. Bromwasserstoffsäure. Man liess es zunächst 1 Tag mit der Bromwasserstoffsäure stehen und erhitzte es dann 1 Tag am kochenden Wasserbade. Die bei der Aufarbeitung erhaltenen neutralen Anteile wurden wieder mit Bromwasserstoffsäure erhitzt. Schliesslich wurde das saure Verseifungsprodukt durch Extraktion mit Äther isoliert und dann gleich durch Kochen mit 10-proz. alkoholischer Schwefelsäure verestert. Der Siedepunkt des Estergemisches lag bei 150—152° (12 mm).

0,0944 g Subst. gaben 0,2409 g CO₂ und 0,0840 g H₂O
 $C_{13}H_{22}O_3$ Ber. C 69,0 H 9,7%
 Gef. „ 69,5 „ 9,9%

*Reindarstellung des 1-Methyl-1-(γ -buttersäure-äthylester)-
cyclohexan-2-ons (XXIX).*

Diese geschah durch Kondensation mit Oxalester genau in der im vorigen Abschnitt beschriebenen Weise (bei der Darstellung des reinen Esters XXIII), mit dem Unterschied, dass zum Schlusse die Ketosäure über das Silbersalz mit Äthyljodid verestert wurde. Der Siedepunkt des Esters lag bei 150—155° (12 mm).

Glycidester. 4,6 g des Keto-esters wurden mit 2,8 g Chlor-essigester nach der bekannten Vorschrift mit Natriumäthylat kondensiert. Beim Destillieren des Reaktionsproduktes erhielt man eine bei 148—150° (0,1 mm) siedende Fraktion, deren Analysenwerte auf das Vorliegen des Glycidesters XXX hindeuten.

0,1369 g Subst. gaben 0,3256 g CO₂ und 0,1119 g H₂O

C₁₇H₂₈O₅ Ber. C 65,4 H 9,0%

Gef. „ 64,9 „ 9,1%

Organisch-chemische Laboratorien der
Universität Utrecht und der Eidg. Techn. Hochschule Zürich.

Polyterpene und Polyterpenoide LX¹).

Über den räumlichen Bau des Dekalinringes bei den Sesquiterpenen

von L. Ruzieka, D. R. Koolhaas und Alida H. Wind.

(31. VIII. 31.)

Durch zahlreiche Untersuchungen wurde gezeigt, dass die meisten bicyclischen Sesquiterpene den hydrierten Naphtalinring enthalten. Es ist bemerkenswert, dass alle²) Vertreter dieser Gruppe der bicyclischen Sesquiterpene unabhängig von der Lage der beiden Doppelbindungen und der Alkylgruppen, also sowohl die der Cadinen- wie der Selinen-untergruppe, ungefähr das gleiche spezifische Gewicht von etwa 0,918 (bei etwa 20°) aufweisen. Im Gegensatz dazu liegt die Dichte der anderen bicyclischen Sesquiterpene, denen nicht der Naphtalinring zu Grunde liegt, bei etwa 0,90 (bei etwa 20°). Da sich nach den Untersuchungen von W. Hüchel³) das cis- und das trans-Dekalin in der Dichte um etwa 0,026, und bei unseren synthetischen Präparaten⁴) sogar um 0,029, unterscheiden, wobei dem cis-

¹) LIX. Mitt. Helv. **14**, 1151 (1931).

²) Ganz vereinzelte stärkere Abweichungen betreffen weniger gut definierte Verbindungen. So liegt z. B. die Dichte des Iso-zingiberens, eines durch Cyclisation synthetisch erhaltenen Sesquiterpens der Cadinen-untergruppe, nach Semmler, B. **46**, 1814 (1913) bei 0,912.

³) B. **57**, 1639 (1924).

⁴) Helv. **14**, 1151 (1931).

Reindarstellung des 1-Methyl-1-(γ -buttersäure-äthylester)-cyclohexan-2-ons (XXIX).

Diese geschah durch Kondensation mit Oxalester genau in der im vorigen Abschnitt beschriebenen Weise (bei der Darstellung des reinen Esters XXIII), mit dem Unterschied, dass zum Schlusse die Ketosäure über das Silbersalz mit Äthyljodid verestert wurde. Der Siedepunkt des Esters lag bei 150—155° (12 mm).

Glycidester. 4,6 g des Keto-esters wurden mit 2,8 g Chlor-essigester nach der bekannten Vorschrift mit Natriumäthylat kondensiert. Beim Destillieren des Reaktionsproduktes erhielt man eine bei 148—150° (0,1 mm) siedende Fraktion, deren Analysenwerte auf das Vorliegen des Glycidesters XXX hindeuten.

0,1369 g Subst. gaben 0,3256 g CO₂ und 0,1119 g H₂O

C₁₇H₂₈O₅ Ber. C 65,4 H 9,0%

Gef. „ 64,9 „ 9,1%

Organisch-chemische Laboratorien der
Universität Utrecht und der Eidg. Techn. Hochschule Zürich.

Polyterpene und Polyterpenoide LX¹).

Über den räumlichen Bau des Dekalinringes bei den Sesquiterpenen

von L. Ruzieka, D. R. Koolhaas und Alida H. Wind.

(31. VIII. 31.)

Durch zahlreiche Untersuchungen wurde gezeigt, dass die meisten bicyclischen Sesquiterpene den hydrierten Naphtalinring enthalten. Es ist bemerkenswert, dass alle²) Vertreter dieser Gruppe der bicyclischen Sesquiterpene unabhängig von der Lage der beiden Doppelbindungen und der Alkylgruppen, also sowohl die der Cadinen- wie der Selinen-untergruppe, ungefähr das gleiche spezifische Gewicht von etwa 0,918 (bei etwa 20°) aufweisen. Im Gegensatz dazu liegt die Dichte der anderen bicyclischen Sesquiterpene, denen nicht der Naphtalinring zu Grunde liegt, bei etwa 0,90 (bei etwa 20°). Da sich nach den Untersuchungen von W. Hüchel³) das cis- und das trans-Dekalin in der Dichte um etwa 0,026, und bei unseren synthetischen Präparaten⁴) sogar um 0,029, unterscheiden, wobei dem cis-

¹) LIX. Mitt. Helv. **14**, 1151 (1931).

²) Ganz vereinzelte stärkere Abweichungen betreffen weniger gut definierte Verbindungen. So liegt z. B. die Dichte des Iso-zingiberens, eines durch Cyclisation synthetisch erhaltenen Sesquiterpens der Cadinen-untergruppe, nach Semmler, B. **46**, 1814 (1913) bei 0,912.

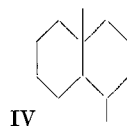
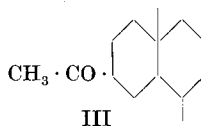
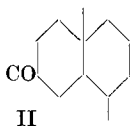
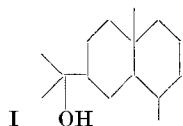
³) B. **57**, 1639 (1924).

⁴) Helv. **14**, 1151 (1931).

Derivat nicht nur die höhere Dichte, sondern auch der höhere Siedepunkt und die höhere Lichtbrechung zukommt, so liegt der Gedanke nahe, anzunehmen, dass alle natürlichen Sesquiterpenverbindungen vom hydrierten Naphtalintypus den gleichen räumlichen Bau des Dekalinringes besitzen. Diese Annahme wird ferner durch die Tatsache gestützt, dass auch alle Tetrahydroderivate der Sesquiterpene vom Naphtalintypus ungefähr die gleiche Dichte von 0,888 (bei etwa 20°) aufweisen. Die vorkommenden Abweichungen von den hier angegebenen charakteristischen Werten für die Dichte, also 0,918 und 0,888, gehen etwa bis $\pm 0,05^1$) und liegen danach innerhalb der erfahrungsgemäss bei Cyclohexanderivaten durch verschiedene Lagerung der Seitenketten und der Doppelbindungen bedingten Grenzen.

Da die Dichte des cis-Dekalins nach *Hückel* bei 0,895 (20°) und die des trans-Isomeren bei 0,869 liegt, so könnte man versucht sein, aus der Dichte der Tetrahydroderivate der Sesquiterpene vom Naphtalintypus auf das Vorliegen des cis-Dekalinringes bei denselben zu schliessen. Eine solche Schlussfolgerung erscheint aber infolge unserer geringen Kenntnis der alkylierten Dekaline als zu gewagt, da man nicht sicher sein kann, ob die bei Cyclohexanderivaten gemachten Erfahrungen ohne weiteres auch auf die des Dekalins übertragbar sind. Da ausserdem die Sesquiterpene verhältnismässig komplizierte Derivate des Dekalins sind, so haben wir getrachtet, die Lösung des hier gestellten Problems in der Weise in Angriff zu nehmen, dass wir möglichst einfache Umwandlungsprodukte der Sesquiterpene, die noch den unveränderten Dekalinring enthalten, mit synthetischen strukturidentischen Dekalinderivaten von bekanntem räumlichen Bau des Dekalinringes verglichen.

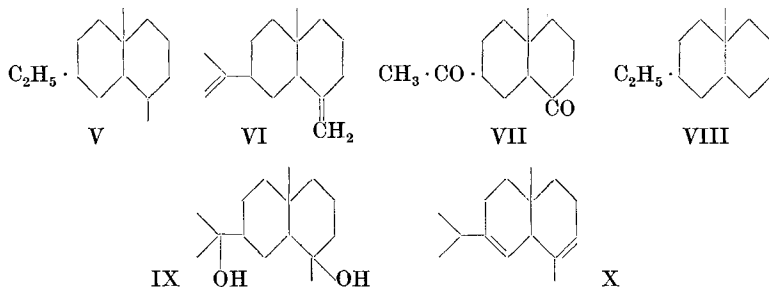
Als Ausgangspunkt wurde die gut definierte Sesquiterpenverbindung Eudesmol gewählt. Beim Abbau musste in erster Linie das Auftreten von α -Dekalon-derivaten vermieden werden, da bekanntlich nach *Hückel*²⁾ α -cis-Dekalon leicht in das trans-Isomere umgelagert wird. Ferner musste vermieden werden, dass nicht durch Wanderung einer der Brücke des Dekalinringes benachbarten Doppelbindung eine Isomerisierung verursacht werden könnte. Diese beiden Bedingungen werden erfüllt bei zwei Abbauprodukten des Dihydroeudesmols (I), dem 3-Keto-5,9-dimethyl-dekalin (II) und dem 3-Acetyl-5,9-dimethyl-dekalin (III)³⁾. Die Reduktion dieser Ketone nach *Clemmensen* lieferte im ersten Falle das 4,9-Dimethyl-dekalin (IV) und im zweiten das 3-Äthyl-5,9-dimethyl-dekalin (V).



¹⁾ Vgl. Fussnote 2, S. 1173.

²⁾ A. 441, 1 (1925).

³⁾ Helv. 14, 1132 (1931).



Die Werte für Dichte und Lichtbrechung dieser beiden Kohlenwasserstoffe weichen nur wenig von denen des *cis*-Dekalins ab (vgl. die Tabelle). Ein Vergleich mit den Daten der synthetischen strukturidentischen *trans*-Derivate¹⁾ zeigt, dass es sich dabei tatsächlich um *cis*-Derivate handeln muss. Die geringen Abweichungen, die d und n_D der alkylierten *trans*-Dekaline von denen des *trans*-Dekalin selbst aufweisen, zeigen übrigens, dass auch beim Dekalinring diese Konstanten durch einfache Alkylgruppen nur wenig beeinflusst werden.

Es wurde weiter durch Reduktion nach *Clemmensen* des aus β -Selinin (VI) zugänglichen Diketons VII das 3-Äthyl-9-methyldekalin (VIII) hergestellt, das sich nach seinen Daten gleichfalls vollständig in die *cis*-Dekalinreihe einfügt. Hier wäre Bildung eines *trans*-Dekalin-derivates möglich gewesen, da das Diketon VII als α -Dekalon-abkömmling eine Umlagerung ins *trans*-Isomere hätte erleiden können. Es ist in diesem Falle möglich, dass das *cis*-Isomere das stabilere ist. *Hückel* hat übrigens schon ganz allgemein darauf hingewiesen, dass bei dem geringen Unterschied in den Verbrennungswärmen der beiden Dekaline die Stabilitätsverhältnisse bei gewissen Derivaten vielleicht verschoben sein könnten.

Wir haben noch ein zweites Beispiel für die Beibehaltung der *cis*-Konfiguration ausgehend von Diketon VII aufgefunden. Das bei der Behandlung mit Methyl-magnesiumjodid gebildete Glykol IX wurde mit Ameisensäure erhitzt, wobei sich ein Sesquiterpen (Formel X und Analoge) bildet, das genau die Dichte der natürlich vorkommenden Sesquiterpene dieser Untergruppe zeigt. Beim Tetrahydroderivat (vgl. Tabelle unter „Tetrahydro-selinin synthetisch“) ist die Dichte sogar noch etwas höher als bei den Tetrahydroderivaten der natürlichen Sesquiterpene.

Es ist bemerkenswert, dass die Analogie der Daten der alkylierten *cis*- und *trans*-Dekaline mit den unsubstituierten Grundkörpern so weit geht, dass die ersteren durchwegs einen negativen und die letzteren einen positiven Wert für die Exaltation bei der Molekularrefraktion aufweisen. Einige der in der Tabelle angegebenen dies-

¹⁾ Vgl. *Helv.* **14**, 1151 (1931).

bezüglichen Werte liegen allerdings so nahe bei 0, dass auch gelegentliche Abweichungen von dieser Regelmässigkeit nicht unwahrscheinlich wären.

	Cis-Derivate					Trans-Derivate				
	Sdp. (12 mm)	d_4^{20}	n_D^{20}	EM_D	$\eta(18^\circ)$	Sdp. (12 mm)	d_4^{20}	n_D^{20}	EM_D	$\eta(18^\circ)$
Dekalin	72°	0,896	1,4803	-0,18	3,08	63°	0,867	1,4691	+0,41	1,71
9-Methyl-dekalin . .	—	—	—	—	—	71°	0,858	1,4631	+0,22	1,68
4,9-Dimethyl-dekalin	85°	0,890	1,4812	-0,04	—	78°	0,863	1,4659	+0,08	—
3-Äthyl-9-methyl-dekalin	102°	0,890	1,4819	-0,15	3,47	97°	0,863	1,4665	+0,04	2,34
3-Äthyl-5,9-dimethyl-dekalin .	116°	0,890	1,4799	-0,46	3,72	112°	0,870	1,4727	+0,10	2,96
Tetrahydroeudesmen ¹⁾ . .	128°	0,889	1,4828	-0,19	9,05	—	—	—	—	—
Tetrahydro-selinen ²⁾	128°	0,893	1,4832	-0,42	8,82	—	—	—	—	—
Tetrahydro-selinen (synthetisch) . .	128°	0,899	1,4886	-0,30	9,87	—	—	—	—	—
Tetrahydro-cadinen ³⁾	128°	0,883	1,4815	-0,03	5,95	—	—	—	—	—

Anmerkungen zur Tabelle:

1) Es sind dies die von *Semmler* und *Risse*, B. **46**, 2303 (1913) angegebenen Werte.

2) Vgl. Exp. Teil. Von *Semmler* und *Risse*, B. **45**, 3304 (1912) wird angegeben:

$$d_4^{20} = 0,888, n_D^{20} = 1,4826, EM_D = -0,19.$$

3) Es sind dies die Werte nach *Semmler* und *Jonas*, B. **47**, 2076 (1914). Von *Ruzicka*, *Meyer* und *Mingazzini*, *Helv.* **5**, 357 (1922) wurde gefunden:

$$d_4^{20} = 0,884, n_D^{20} = 1,4780, EM_D = -0,40.$$

Um dann noch eine weitere physikalische Konstante zur Unterscheidung der cis- und trans-Dekalinderivate heranziehen zu können, wurde von einer Reihe der hier beschriebenen Verbindungen die Viskosität bestimmt (vgl. über die Einzelheiten den Experimentellen Teil). Die gefundenen Werte sind in der obigen Tabelle unter η (bei 18°) eingetragen. Die Werte für die cis-Verbindungen sind durchwegs höher als die der isomeren trans-Derivate, die Zahlen sind aber doch nicht so charakteristisch, dass man allein auf Grund der Viskosität ein noch unbekanntes Dekalinderivat zur cis- oder trans-Reihe einordnen dürfte. Da sonst gewöhnlich die trans-Derivate die höhere Viskosität aufweisen, so folgt weiter, dass diese Konstante kein brauch-

bares Kriterium zur Unterscheidung zwischen cis- und trans-Derivaten im allgemeinen sein kann¹⁾).

Experimenteller Teil.

Bereitung des 4,9-Dimethyl-cis-dekalins (IV) aus 3-Keto-5,9-dimethyl-cis-dekalin (II) (ausgehend von Eudesmol).

Als Ausgangskörper diente das Semicarbazon vom Smp. 213–215°, das bei der Ozonisation des mittels Ameisensäure aus Dihydroeudesmol (I) gewonnenen Dihydroeudesmens erhalten wurde²⁾. Durch zweimalige Reduktion nach *Clemmensen* mit je der 5-fachen Menge Zink und Destillation des Rohproduktes über Natrium und Kalium erhielt man den gesuchten Kohlenwasserstoff mit folgenden Daten:

Sdp. etwa 85° (12 mm), $d_4^{20} = 0,8896$, $n_D^{20} = 1,4812$, M_D Ber. für $C_{12}H_{22} = 53,22$,
Gef. = 53,18, $EM_D = -0,04$

Bereitung des 3-Äthyl-5,9-dimethyl-cis-dekalins (V) aus 3-Acetyl-5,9-dimethyl-cis-dekalin (III) (ausgehend von Eudesmol).

Aus reinem Semicarbazon vom Smp. 206–208° regeneriertes Keton³⁾ wurde zweimal nach *Clemmensen* reduziert. Das Reduktionsprodukt destillierte man zunächst mit Wasserdampf und dann wurde das erhaltene Destillat unter 12 mm Druck fraktioniert. Man erhielt so fast 3 g eines bei etwa 120° siedenden Öls. Nach 2-tägigem Erhitzen mit Kalium wurde die bei etwa 115–116° (12 mm) siedende Hauptfraktion näher untersucht.

0,1037 g Subst. gaben 0,3300 g CO_2 und 0,1242 g H_2O
 $C_{14}H_{26}$ Ber. C 86,6 H 13,4 %
Gef. „ 86,84 „ 13,41%

$d_4^{20} = 0,8904$, $n_D^{20} = 1,4815$, M_D Ber. für $C_{14}H_{26} = 62,46$, Gef. = 62,10, $EM_D = -0,36$

Behandlung des Kohlenwasserstoffs mit verdünnter Permanganatlösung in der Wärme änderte die Daten nicht. Es wurde danach ermittelt:

$d_4^{20} = 0,8897$, $n_D^{20} = 1,4799$, M_D Gef. = 62,00, $EM = -0,46$

Bereitung des 3-Äthyl-9-methyl-cis-dekalins (VIII) aus 3-Acetyl-5-keto-9-methyl-cis-dekalin (VII) (ausgehend von Selinen).

Das aus reinem Disemicarbazon vom Smp. 223° gewonnene

¹⁾ W. Hückel, A. 477, 156 (1930) hat schon auf die Unzulänglichkeit der Viskosität für Konfigurationsbestimmungen hingewiesen.

²⁾ Helv. 14, 1145 (1931).

³⁾ Helv. 14, 1144 (1931).

Diketon¹⁾ wurde in der oben beschriebenen Weise zweimal nach *Clemmensen* reduziert und aufgearbeitet. Der durch zweimalige Destillation über Natrium gereinigte Kohlenwasserstoff sott bei etwa 102—103° (12 mm) und zeigte die Daten:

$$d_4^{20} = 0,8916, n_D^{20} = 1,4837, M_D \text{ Ber. für } C_{13}H_{24} = 57,84, \text{ Gef.} = 57,79, EM_D = -0,05$$

0,0836 g Subst. gaben 0,2650 g CO₂ und 0,1000 g H₂O

C ₁₃ H ₂₄	Ber. C 86,56	H 13,42%
	Gef. „ 86,45	„ 13,39%

Nach der Behandlung des Kohlenwasserstoffs mit Permanganat in der Wärme haben sich die Daten nur wenig geändert:

$$d_4^{20} = 0,8903, n_D^{20} = 1,4819, M_D \text{ Gef.} = 57,69, EM_D = -0,15$$

Bereitung eines synthetischen Sesquiterpens (X oder Analoge) aus dem 3-Acetyl-9-methyl-5-keto-dekalin (VII).

3-Oxyisopropyl-5,9-dimethyl-5-oxy-cis-dekalin (VIII). Zu einer *Grignard*'schen Lösung von 5,7 g Methyljodid wurde unter Kühlung mit Kältemischung eine ätherische Lösung von 2,8 g reinem 3-Acetyl-9-methyl-5-keto-dekalin (VII) zugetropft. Nach 24-stündigem Stehen wurde 5 Stunden gekocht. Die erhaltenen 3,1 g Reaktionsprodukt wurden nicht näher untersucht, da eine Reinigung wegen partieller Wasserabspaltung wohl mit Schwierigkeiten verbunden gewesen wäre.

Wasserabspaltung. Das Rohprodukt wurde mit der doppelten Menge 90-proz. Ameisensäure 1 Stunde am Wasserbade erhitzt. Das bei der Vakuumdestillation des Reaktionsproduktes erhaltene Destillat wurde durch nochmaliges Destillieren über Natrium gereinigt. Der Sdp. der erhaltenen 1,5 g lag bei 128—131° (13 mm).

0,1039 g Subst. gaben 0,3355 g CO ₂ und 0,1101 g H ₂ O
0,0942 g Subst. gaben 0,3046 g CO ₂ und 0,0999 g H ₂ O
C ₁₅ H ₂₄ Ber. C 88,23 H 11,87%
Gef. „ 88,10; 88,23 „ 11,86; 11,87%

$$d_4^{20} = 0,9180, n_D^{20} = 1,5206, M_D \text{ Ber. für } C_{15}H_{24} \bar{M} = 66,14, \text{ Gef.} = 67,69, EM_D = +1,55$$

Nach 20-stündigem Erhitzen des Sesquiterpens mit Kalium waren die Daten praktisch unverändert:

$$d_4^{20} = 0,9180, n_D^{20} = 1,5195, M_D \text{ Gef.} = 67,56, EM_D = -1,42$$

Zum Vergleich wurde aus dem Selleriesamenöl gewonnenes Selen, dessen Daten früher²⁾ angegeben wurden, 2 Stunden mit Ameisen-

¹⁾ Vgl. *Helv.* **14**, 1150 (1931).

²⁾ *Helv.* **14**, 1147 (1931).

säure am kochenden Wasserbade erhitzt und dann durch zweimalige Destillation über Natrium gereinigt. Die Daten waren dann:

$$d_4^{20} = 0,9138, n_D^{20} = 1,5135, M_D \text{ Gef.} = 67,20, EM_D = +1,06$$

Tetrahydro-derivate. Um einen weiteren Vergleich zu ermöglichen, wurden durch katalytische Hydrierung in Gegenwart von Platinoxid in Eisessig folgende vollständig hydrierte Verbindungen hergestellt:

- a) aus natürlichem Selenin;
- b) aus natürlichem Selenin, das wie oben mit Ameisensäure behandelt war;
- c) aus dem obigen synthetischen Sesquiterpen.

Die Daten der erhaltenen Tetrahydro-sesquiterpene vom Sdp. etwa 128—130° (12 mm) waren:

$$\text{a) } d_4^{20} = 0,8910, n_D^{20} = 1,4823, M_D \text{ Ber. für } C_{15}H_{28} = 67,07, \text{ Gef.} = 66,65, EM_D = -0,42$$

$$\text{b) } d_4^{20} = 0,8903, n_D^{20} = 1,4830, M_D \text{ Gef.} = 66,71, EM_D = -0,36$$

$$\text{c) } d_4^{20} = 0,8970, n_D^{20} = 1,4877, M_D \text{ Gef.} = 66,77, EM_D = -0,30$$

Über die Bestimmung der Viskosität der verschiedenen homologen Dekaline.

Die Bestimmungen wurden in sehr kleinen *Ostwald*-Viskosimetern ausgeführt, wovon der Apparat Nr. I etwa 0,48 cm³ und Nr. II 0,20 cm³ fasste. Die Arbeitstemperatur lag bei 18,0—18,2°. Die hier angeführten gefundenen Auslaufzeiten (*t*) sind Durchschnittswerte von je 7 Bestimmungen, die voneinander um höchstens 0,4 Sec. abwichen. Zur Berechnung wurde die Formel

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{d_1 \cdot t_1}{d_2 \cdot t_2}$$

benützt. Die Viskosität von Wasser bei 18° wurde als = 1 angenommen. Zur Kontrolle wurde die Viskosität von Alkohol bestimmt, die mit den Literaturangaben übereinstimmte. Die Dichten bei 18° wurden aus den gefundenen Werten mit Hilfe des früher¹⁾ angegebenen Faktors von 0,0008 pro 1° berechnet.

Viskositäten des trans-Dekalins und seiner synthetischen¹⁾ Homologen.

	d_4^{18}	Viskosimeter I		Viskosimeter II	
		<i>t</i>	η	<i>t</i>	η
Dekalin	0,870	50,6	1,71	38,4	1,71
9-Methyl-dekalin	0,860	50,2	1,67	38,2	1,69
3-Äthyl-9-methyl-dekalin	0,864	69,4	2,34	52,8	2,34
3-Äthyl-5,9-dimethyl-dekalin	0,871	—	—	65,8	2,96

¹⁾ Helv. 14, 1168 (1931).

Viskositäten des *cis*-Dekalins und seiner vermutlichen Homologen
(letztere alle gewonnen aus natürlichen Sesquiterpenen)

	d_4^{18}	Viskosimeter I		Viskosimeter II	
		t	η	t	η
Dekalin ¹⁾	0,897		3,08 ²⁾		
3-Äthyl-9-methyl-dekalin ³⁾ (aus Selenen)	0,892			75,8	3,47
3-Äthyl-5,9-dimethyl-dekalin ³⁾ (aus Dihydro-eudesmol) . . .	0,891	108,6	3,77	92,0	3,67
Tetrahydro-eudesmen ⁴⁾	0,891	260	9,04	197,8	9,06
Tetrahydro-selenen ³⁾	0,888	245	8,52		
Tetrahydro-selenen ³⁾ (partial- synthetisch)	0,899	282	9,87		
Tetrahydro-cadinen ⁵⁾	0,885	172	5,93	131	5,96

Organisch-chemische Laboratorien der Universität
Utrecht und der Eidg. Techn. Hochschule Zürich.

Polyterpene und Polyterpenoide LXI⁶⁾. Über den Nachweis der Identität des Machilols mit Eudesmol

von L. Ruzicka, D. R. Koolhaas und Alida H. Wind.

(1. IX. 31.)

Im Laboratorium der Firma *Schimmel & Co*⁷⁾ wurde aus dem japanischen Machilusöl, das aus dem Holz der auf Formosa einheimischen Lauracee *Machilus Kusanoi* gewonnen war, ein krystallisierter Sesquiterpenalkohol vom Smp. 82° und $[a]_D = +38^\circ$ (in Alkohol)⁸⁾ gewonnen. *Seisi Takagi*⁹⁾, der diesen Alkohol „Machilol“ benannte,

¹⁾ Das Präparat verdanken wir der Liebenswürdigkeit des Herrn Prof. Dr. W. Hüchel, dem auch hier bestens gedankt sei. Es ist ein Präparat, das durch Hydrierung von Oktalin bereitet war. Als n_D^{18} fanden wir 1,4812. Diese Daten stimmen gut mit den von Hüchel angegebenen (B. 58, 1449 (1925)) überein.

²⁾ Diese eine Bestimmung wurde in einem sonst für diese Messungen nicht benützten Viskosimeter III ausgeführt. ³⁾ Siehe diesen Exp. Teil.

⁴⁾ Semmler und Risse, B. 46, 2303 (1913).

⁵⁾ Semmler und Jonas, B. 47, 2076 (1914).

⁶⁾ LX. Mitt., Helv. 14, 1171 (1931).

⁷⁾ Berichte der Firma *Schimmel & Co.*, 1914, I. 101.

⁸⁾ Takagi gibt zuerst den Wert $+30^\circ$ und später $+42,8^\circ$, ohne Angabe des Lösungsmittels.

⁹⁾ J. Pharm. Soc. Japan, 1921, No. 473 (C. 1921, II, 1082; Ber. der Firma *Schimmel & Co.*, 1922, 45) und 1924, No. 514 (C. 1925, I. 1715; Ber. der Firma *Schimmel & Co.*, 1926, 235).

Viskositäten des *cis*-Dekalins und seiner vermutlichen Homologen
(letztere alle gewonnen aus natürlichen Sesquiterpenen)

	d_4^{18}	Viskosimeter I		Viskosimeter II	
		t	η	t	η
Dekalin ¹⁾	0,897		3,08 ²⁾		
3-Äthyl-9-methyl-dekalin ³⁾ (aus Selenen)	0,892			75,8	3,47
3-Äthyl-5,9-dimethyl-dekalin ³⁾ (aus Dihydro-eudesmol) . . .	0,891	108,6	3,77	92,0	3,67
Tetrahydro-eudesmen ⁴⁾	0,891	260	9,04	197,8	9,06
Tetrahydro-selenen ³⁾	0,888	245	8,52		
Tetrahydro-selenen ³⁾ (partial- synthetisch)	0,899	282	9,87		
Tetrahydro-cadinen ⁵⁾	0,885	172	5,93	131	5,96

Organisch-chemische Laboratorien der Universität
Utrecht und der Eidg. Techn. Hochschule Zürich.

Polyterpene und Polyterpenoide LXI⁶⁾. Über den Nachweis der Identität des Machilols mit Eudesmol

von L. Ruzicka, D. R. Koolhaas und Alida H. Wind.

(1. IX. 31.)

Im Laboratorium der Firma *Schimmel & Co*⁷⁾ wurde aus dem japanischen Machilusöl, das aus dem Holz der auf Formosa einheimischen Lauracee *Machilus Kusanoi* gewonnen war, ein krystallisierter Sesquiterpenalkohol vom Smp. 82° und $[a]_D = +38^\circ$ (in Alkohol)⁸⁾ gewonnen. *Seisi Takagi*⁹⁾, der diesen Alkohol „Machilol“ benannte,

¹⁾ Das Präparat verdanken wir der Liebenswürdigkeit des Herrn Prof. Dr. W. Hüchel, dem auch hier bestens gedankt sei. Es ist ein Präparat, das durch Hydrierung von Oktalin bereitet war. Als n_D^{18} fanden wir 1,4812. Diese Daten stimmen gut mit den von Hüchel angegebenen (B. 58, 1449 (1925)) überein.

²⁾ Diese eine Bestimmung wurde in einem sonst für diese Messungen nicht benützten Viskosimeter III ausgeführt. ³⁾ Siehe diesen Exp. Teil.

⁴⁾ Semmler und Risse, B. 46, 2303 (1913).

⁵⁾ Semmler und Jonas, B. 47, 2076 (1914).

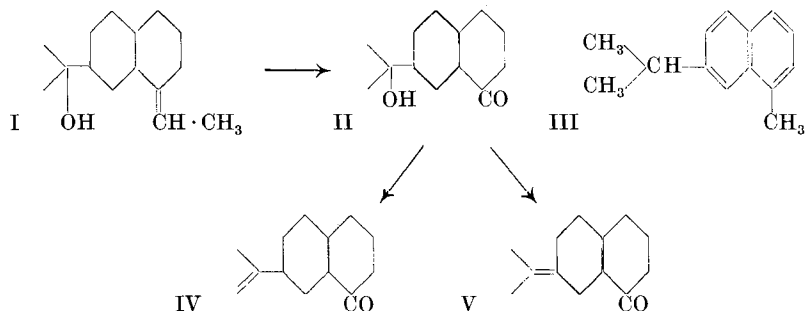
⁶⁾ LX. Mitt., Helv. 14, 1171 (1931).

⁷⁾ Berichte der Firma *Schimmel & Co.*, 1914, I. 101.

⁸⁾ Takagi gibt zuerst den Wert $+30^\circ$ und später $+42,8^\circ$, ohne Angabe des Lösungsmittels.

⁹⁾ J. Pharm. Soc. Japan, 1921, No. 473 (C. 1921, II, 1082; Ber. der Firma *Schimmel & Co.*, 1922, 45) und 1924, No. 514 (C. 1925, I. 1715; Ber. der Firma *Schimmel & Co.*, 1926, 235).

erhielt daraus bei der Dehydrierung mit Schwefel Eudalin (III) und bei der Ozonisation neben Acetaldehyd ein Oxyketon vom Smp. 118—119°. Die Analyse desselben sowie seines Semicarbazons und Oxims lieferte *Takagi* Werte, die auf die Formel $C_{13}H_{22}O_2$ für das Oxyketon stimmten. Durch katalytische Hydrierung des Machilols zur gesättigten Dihydroverbindung vom Smp. 82—83° und $[\alpha]_D = +16,4^0$ (Lösungsmittel nicht angegeben) war die bicyclische Natur desselben nachgewiesen, und so stellte *Takagi* für diesen Alkohol die Formel I auf. Dem Oxyketon käme dann die Formel II zu.



Aus dem Oxyketon spaltete *Takagi* nach zwei verschiedenen Methoden Wasser ab. Mit Ameisensäure erhielt er ein von ihm „ α -Keton“ genanntes ungesättigtes Keton, das ein bei 205° schmelzendes Semicarbazon gibt und bei der Ozonisation Formaldehyd liefert. Das bei der Wasserabspaltung mit Schwefelsäure gebildete Keton (genannt „ β -Keton“) erlaubte bei der Ozonisation den Nachweis von Aceton, wonach den beiden Ketonen die Formeln IV(α) und V(β) erteilt werden¹⁾. Die Analysen aller dieser Produkte stimmten für die Zusammensetzung aus 13 Kohlenstoffatomen.

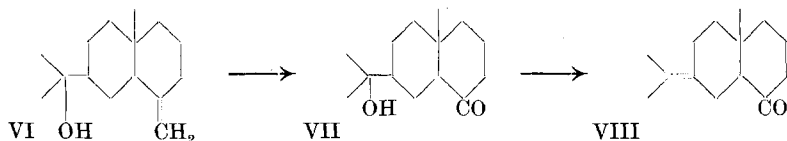
Die Formel I des Machilols schien uns aus zwei Gründen unwahrscheinlich zu sein. Das Kohlenstoffgerüst nach dieser Formel ist nicht in Isopentanreste zerlegbar, während dies sonst bekanntlich bei allen bisher aufgeklärten Verbindungen der Sesquiterpenreihe der Fall ist. Ferner wäre die glatte Bildung von Eudalin ohne Analogie, da dabei ein Kohlenstoffatom der Äthylidengruppe (bzw. nach vorhergegangener Wanderung der Doppelbindung der Äthylgruppe) abgespalten werden müsste. Wir haben uns daher entschlossen, die Ozonisation des Machilols von neuem zu untersuchen.

Das von uns verarbeitete Präparat schmolz bei 82—83° und zeigte $[\alpha]_D = +31^0$ (in Chloroform). Im Gegensatz zu den Angaben von *Takagi* gelang es uns, ein Dichlorhydrat daraus zu gewinnen, das bei 73—74° schmolz und $[\alpha]_D = +17^0$ (in Chloroform) aufwies. Da alle diese Daten mit denen des Eudesmols und seines Dichlor-

¹⁾ Es liegt sicherlich in beiden Fällen ein Gemisch isomerer ungesättigter Ketone vor.

hydrates vollständig übereinstimmen, wurden in beiden Fällen Mischproben ausgeführt, die zu keiner Depression der Schmelzpunkte führten. Auch die sonstigen untersuchten Eigenschaften entsprachen vollständig denen von Eudesmol. So ist z. B. das Verhalten gegenüber Benzoylchlorid in Pyridin das gleiche, es findet Bildung eines nicht gut destillierbaren Benzoats statt, das beim Verseifen den Alkohol zurückliefert. Beim Erhitzen mit Ameisensäure wird ein Sesquiterpen gebildet, das bei einer ziemlich niedrigen Dichte (etwa 0,914 bei 20°) ein EM_p von ungefähr +1,2 aufweist, wieder entsprechend den bei Eudesmol¹⁾ und Selinen²⁾ gemachten Erfahrungen.

Bei der Spaltung des aus Machilol in Kohlenstofftetrachloridlösung hergestellten Ozonids wurde aus den flüchtigen Produkten ein p-Nitro-phenylhydrazon erhalten, das schon nach einmaligem Umkrystallisieren nach Schmelzpunkt, Mischprobe und Analyse mit dem des Formaldehyds identisch war³⁾. Aus den von 100—130° (0,2 mm) siedenden neutralen Ozonidsplaltprodukten wird ein Semicarbazon erhalten, das nach einmaligem Umkrystallisieren unter 200° schmilzt und dessen Schmelzpunkt durch wiederholtes Umlösen auf 225° gebracht werden konnte. Nach der Analyse liegt das Semicarbazon eines ungesättigten Ketons $C_{14}H_{22}O$ vor, das also aus dem primär zu erwartenden Oxyketon durch Wasserabspaltung entstanden ist. Das Semicarbazon war nach der Mischprobe identisch mit dem bei der gleichen Temperatur schmelzenden von der Ozonisation des Eudesmols⁴⁾ herrührenden Produkt. Es liegt hier also das ungesättigte Keton VIII vor oder ein Isomeres mit anderer Lage der Doppelbindung bzw. ein Gemisch solcher, worauf auch wohl der unscharfe Schmelzpunkt des rohen Semicarbazons zurückzuführen ist. Das gleiche Semicarbazon (Schmelzpunkt, Mischprobe und Analyse) wurde ferner erhalten bei weiterem Umkrystallisieren des bei 205° schmelzenden Originalpräparates von *Takagi's* Semicarbazon des „ α -ungesättigten Ketons“.



Da wir also in Kohlenstofftetrachloridlösung statt des Oxyketons VII gleich das Wasserabspaltungsprodukt desselben, übrigens ganz analog wie bei Eudesmol, erhielten, so haben wir auch noch eine

¹⁾ Helv. **14**, 1141 (1931).

²⁾ Helv. **14**, 1177 (1931).

³⁾ Das von *Takagi* erhaltene Acetaldehyd-p-nitro-phenyl-hydrazon rührte vermutlich von dem im Handelschloroform enthaltenen Äthylalkohol her, da *Takagi* seine Ozonisationen in solchem ausführte.

⁴⁾ *Ruzicka* und *Capato*, A. **453**, 77 (1927).

Ozonisation des Machilols in Petrolätherlösung ausgeführt. Aus den tiefersiedenden neutralen Ozonidspaltprodukten erhielten wir wieder das bei 225° schmelzende Semicarbazon. Die von 125—150° (0,4 mm) siedende Fraktion erstarrte und lieferte beim Umkrystallisieren das bei 118—119° schmelzende Oxyketon, dessen Analysenwerte auf $C_{14}H_{24}O_2$ stimmten und das mit dem bei der gleichen Temperatur schmelzenden aus Eudesmol erhaltenen Präparat keine Schmelzpunktsdepression zeigte. Eine Analyse des Originalpräparates von *Takagi* lieferte übrigens ebenfalls auf C_{14} stimmende Analysenwerte. Im „Machilol“ ist also zweifellos das β -Eudesmol (VI) enthalten.

Aus den sauren Ozonidspaltprodukten konnte übrigens genau wie bei Eudesmol durch fraktionierte Destillation der Methylester ein solcher der Zusammensetzung $C_{16}H_{23}O_4$ isoliert werden, der also den Methylester der Oxyketosäure $C_{15}H_{26}O_4$ darstellt, die als Abbauprodukt des α -Eudesmols, dessen Doppelbindung im Ringe liegt, aufzufassen ist. Das Verhältnis der sauren zu den neutralen Spaltprodukten des „Machilol“-ozonids war etwa das gleiche, wie bei dem von *Ruzicka* und *Capato* untersuchten Eudesmol, nämlich etwa 1:2.

Die flüssigen Anteile des „Machilols“ lieferten bei der gelinden Oxydation der neutralen Spaltprodukte des Ozonids mit Permanganat ebenfalls das bei 118—119° schmelzende Oxyketon, genau wie es auch beim „flüssigen Eudesmol“ der Fall war.

Die Bezeichnung „Machilol“ kann also fallen gelassen werden, da dasselbe mit dem Eudesmol aus *Eucalyptus Macarthurii* nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ übereinstimmt. In *Machilus Kusanoi* ist höchstens etwas mehr des β -Eudesmols enthalten.

In den letzten Jahren wurde auch in zwei anderen Pflanzen „Machilol“ nachgewiesen. *Sugii* und *Sengoku*¹⁾ zeigten in einwandfreier Weise, dass das aus japanischem „Cedernwurzelöl“ (aus *Cryptomeria japonica*) von *Wienhaus* und *Scholz*²⁾ isolierte „Cryptomeradol“ mit „Machilol“ identisch ist. Ferner isolierten *Sugii* und *Shindo*³⁾ aus der Rinde von *Magnolia ovata* einen mit „Machilol“ identischen Alkohol. Nicht nur die Schmelzpunkte aller dieser Sesquiterpenalkohole, sondern auch die von den Oxydationsprodukten derselben waren identisch. Ebenso weichen die Angaben über die optische Drehung wenig von einander ab. In letzterer Beziehung sind genaue Vergleiche nicht immer möglich, da die verschiedenen Autoren nicht das gleiche Lösungsmittel benützten, zum Teil auch keine Angaben über das Lösungsmittel vorliegen. Wir möchten für die Zukunft für diese Zwecke Chloroform empfehlen, da von uns in diesem Lösungsmittel eine ganze Reihe von Verbindungen (Eudesmol, Selenin, „Machilol“) untersucht sind.

¹⁾ J. pharm. Soc. Japan, **51**, 21 (1931); C. **1931**, I. 3234.

²⁾ Ber. der Firma *Schimmel & Co.*, **1929**, Jubiläumsausgabe, 267; C. **1930**, I, 137.

³⁾ J. Pharm. Soc. Japan, **50**, 103 (1930); C. **1930**, II. 3428.

Eudesmol ist ferner auch im sogenannten „Atraktylol“ enthalten, welcher Name auch aus der Literatur zu streichen ist. Dieser Alkohol stammt aus der Wurzel der in Japan einheimischen Composite *Atractylis ovata*¹⁾. Die in der Literatur angegebenen Schmelzpunkte für „Atraktylol“ schwanken zwischen 56° und 59°, ebenso auch die Angaben über die optische Drehung. *Takagi*²⁾ untersuchte ein bei 57—58° schmelzendes Präparat von $[\alpha]_D = -17^\circ$. Er erhielt bei der gelinden Oxydation mit Permanganat, sowohl aus „Machilol“ wie auch aus „Atraktylol“ ein bei 110° schmelzendes Glycerin $C_{15}H_{25}O_3$ von $[\alpha]_D = -25^\circ$ (in Alkohol). Es ist noch ungewiss, ob sich dieses Glycerin vom α - oder vom β -Eudesmol ableitet, sicher ist jedenfalls, dass das „Atraktylol“ durch andere Sesquiterpenalkohole verunreinigtes Eudesmol darstellt.

Im Zusammenhange mit der Aufklärung der Beziehungen zwischen Eudesmol und Selenen folgt also, dass diese Verbindungen in ganz verschiedenen Pflanzenarten vorkommen.

Experimenteller Teil.

Reinigung von Machilol.

Das Ausgangsmaterial verdanken wir den Bemühungen der Herren Prof. R. *Majima* und K. *Kafuku*. Die Beschaffung desselben bot grosse Schwierigkeiten, da der Baum *Machilus Kusanoi*, Hayata, dessen Holzöl hauptsächlich aus Machilol besteht, nur in entlegenen Gebieten Formosas vorkommt. Herr Prof. *Kafuku* teilte uns mit, dass durch Destillation von 400 g des Öls etwa 200 g rohes Machilol erhalten werden konnten.

Zur weiteren Reinigung war Umkrystallisieren aus wässrigem Aceton oder Methylalkohol am geeignetsten. Es wurden dabei genau die gleichen Erfahrungen gemacht wie beim Reinigen des Eudesmols aus *Eucalyptus Macarthurii*. Ein Beschleunigen der Krystallisation durch Rühren, wie es *Ruzicka* und *Capato* für schon ziemlich reines Eudesmol empfehlen, ist in diesem Falle unzweckmässig, da man dabei zu fein verteilte Krystalle erhält, die sich von reichlich beigemengten öligen Anteilen nicht gut befreien lassen. Es wurde daher Machilol in der 5-fachen Menge Methylalkohol gelöst und so viel Wasser zugefügt, dass die Lösung eben noch klar blieb. Nach mehrtägigem Stehen im Eiskeller schieden sich genügend gross ausgebildete Krystalle ab, die sich gut filtrieren und ohne grosse Verluste durch Waschen vom beigemengten Öl befreien liessen. Nach 6-maliger Wiederholung dieses Verfahrens erhielt man ein bei 80—81° schmelzendes Präparat. Durch weiteres mehrmaliges Umlösen aus dem gleichen

¹⁾ Vgl. darüber die ältere Literatur *Semmler*, Ätherische Öle, III. Band, 235 (Leipzig 1906).

²⁾ J. pharm. Soc. Japan, 1921, No. 473; C. 1921, III. 1083.

Lösungsmittel stieg der Smp. auf 82—83°. Mit Eudesmol gemengt tritt keine Depression des Schmelzpunktes ein. $[\alpha]_D = +31,4^\circ$ (in 12-proz. Chloroformlösung). Aus den ersten öligen Mutterlaugen des Machilols konnte durch Destillation ein bei 150—156° (12 mm) siedendes Gemisch von Sesquiterpenalkoholen erhalten werden.

Über das Machilen-dichlorhydrat.

Gearbeitet wurde nach der bei der Herstellung des Selinendichlorhydrats angegebenen Vorschrift¹⁾. Man liess die gut mit Chlorwasserstoff gesättigte Lösung 18 Stunden unter Feuchtigkeitsabschluss im Eiskeller stehen und verdunstete sie dann im Vakuum unter 15°. Der Rückstand krystallisierte teilweise beim Abkühlen mit Eis-Kochsalz. Zusatz einer kleinen Menge absoluten Alkohols beschleunigte die Krystallisation. Da diese noch ziemlich unreinen Krystalle bei Zimmertemperatur wieder flüssig werden bzw. in Lösung gehen, so muss bei 0° filtriert werden. Nach dem Abpressen auf kalten Tonplatten konnte weiter bei Zimmertemperatur gearbeitet werden. Mehrmaliges Umlösen aus Methylalkohol lieferte ein Produkt vom Smp. 73—74°, $[\alpha]_D = +17^\circ$ (in 2-proz. Chloroformlösung). Die Mischprobe mit dem Eudesmol-dichlorhydrat vom Smp. 74—75° schmilzt bei 74°.

3,759 mg Subst. gaben 8,91 mg CO₂ und 3,475 mg H₂O

5,648 mg Subst. gaben 5,596 mg AgCl

C₁₅H₂₆Cl₂ Ber. C 64,93 H 9,46 Cl 25,62%

Gef. „ 64,65 „ 10,35 „ 24,51%

Das aus dem Dichlorhydrat nach der beim Selinen angegebenen Vorschrift²⁾ von *Semmler* und *Risse* regenerierte und durch Destillation über Natrium gereinigte *Machilen* zeigte folgende Daten:

Sdp. 142—144° (20 mm), $d_4^{15} = 0,9267$, $n_D^{15} = 1,5104$, M_D Ber. für C₁₅H₂₄ $\bar{z} = 66,14$,

Gef. = 65,9, $[\alpha]_D = +63^\circ$

Erhitzen von Machilol mit Ameisensäure.

6 g reines Machilol wurden mit dem doppelten Volumen 95-proz. Ameisensäure 1 Stunde am kochenden Wasserbade erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde im Vakuum destilliert und, da das gesamte Destillat den Siedepunkt eines Sesquiterpens zeigte, durch 6-stündiges Erhitzen mit Natrium auf 180° weiter gereinigt. Der Siedepunkt war danach 127—130° (12 mm), $d_4^{17} = 0,9152$.

Der Kohlenwasserstoff wurde darauf nochmals einige Stunden über Natrium erhitzt und dann in 2 Fraktionen zerlegt, die die folgenden Daten zeigten:

1) Sdp. 128—129° (12 mm), $d_D^{18} = 0,9140$, $n_D^{18} = 1,5146$, $M_D = 67,33$, $EM_D = +1,19$

2) Sdp. 129—130° (12 mm), $d_4^{18} = 0,9154$, $n_4^{18} = 1,5160$, $M_D = 67,30$, $EM_D = +1,16$

¹⁾ Helv. **14**, 1147 (1931).

²⁾ Helv. **14**, 1147 (1931).

Umsetzung von Machilol mit Benzoylchlorid.

Gearbeitet wurde nach der bei der analogen Umsetzung des Eudesmols beschriebenen Methode¹⁾. Bei der Destillation des Reaktionsproduktes besteht die Hauptmenge aus einem bei 145—155° (0,1 mm) unter Zersetzung siedendem Öl, das sich bei nochmaliger Destillation wieder teilweise zersetzte. Beim Kochen desselben mit alkoholischer Kalilauge erhielt man bei der Destillation der neutralen Anteile ein bei 155—160° (12 mm) siedendes Öl, das vollständig erstarrte. Nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol lag der Smp. bei 78—79°, $[\alpha]_D = +33,8^\circ$ (in etwa 10-proz. Chloroformlösung).

Ozonisation des Machilols in Kohlenstofftetrachlorid.

Das verwendete Kohlenstofftetrachlorid wurde sowohl hier wie auch sonst bei den von uns durchgeführten Ozonisationen durch Waschen mit Wasser, mehrstündiges Kochen mit Phosphorpentoxyd und Abdestillieren von demselben gereinigt. Ein so behandeltes Lösungsmittel gibt nach stundenlangem Durchleiten von Ozon und nachherigem Kochen mit etwas Wasser kein Umsetzungsprodukt mit salzsaurem p-Nitro-phenylhydrazin.

10 g Machilol wurden nun in 100 cm³ Kohlenstofftetrachlorid bis zur Brombeständigkeit ozonisiert und dann verdampfte man im Vakuum unter 15° das Lösungsmittel. Den zurückbleibenden zähen Rückstand erhitzte man mit 30 cm³ Wasser im Ölbad bis auf 110°, wobei man mit Eis-Kochsalz gekühlte Vorlagen vorschaltete und 15 cm³ des Wassers abdestillierte. Beim Versetzen des Destillats mit einer salzsauren Lösung von p-Nitro-phenylhydrazin erhielt man reichliche Mengen eines orangerot gefärbten Niederschlages, der nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 160° schmolz und mit einem bei 161° schmelzenden Vergleichspräparat von Formaldehyd-p-nitro-phenylhydrazon gemischt keine Schmelzpunktsdepression zeigte.

1,645 mg Subst. gaben 0,356 cm³ N₂ (20°, 756 mm)
C₇H₇O₂N₃ Ber. N 25,4 Gef. N 25,1%

Die mit Wasserdampf nicht flüchtigen Spaltprodukte des Ozonids wurden in saure und neutrale Bestandteile getrennt. Die sauren wurden nicht weiter untersucht. Die neutralen Teile destillierte man unter 0,2 mm Druck und erhielt dabei folgende Fraktionen:

- 1) 103—110°, 0,5 g; 2) 110—130°, 1 g; 3) 130—145°, 0,8 g; 4) 145—180°, 0,9 g,
Rückstand 0,9 g

Aus den ersten beiden Fraktionen erhielt man reichliche Mengen eines Semicarbazons, das im rohen Zustande unter 200°, beim wieder-

¹⁾ Helv. **14**, 1140 (1931).

holten Umkrystallisieren aus Methylalkohol schliesslich bei 225° schmolz, wonach sich der Schmelzpunkt nicht mehr änderte.

4,921 mg Subst.	gaben	12,345 mg CO ₂	und	4,10 mg H ₂ O
4,711 mg Subst.	gaben	11,800 mg CO ₂	und	3,91 mg H ₂ O
3,050 mg Subst.	gaben	0,407 cm ³ N ₂	(19°, 758 mm)	
3,080 mg Subst.	gaben	0,421 cm ³ N ₂	(21°, 761 mm)	
C ₁₅ H ₂₅ ON ₃	Ber.	C 68,39	H 9,57	N 15,95%
C ₁₄ H ₂₃ ON ₃	„ „	67,4	„ 9,3	„ 16,9 %
	Gef.	„ 68,45; 68,33	„ 9,32; 9,28	„ 15,56; 15,84%

Ein von Herrn Dr. *Takagi* in freundlicher Weise überlassenes Präparat der gleichen Herstellungsart schmolz roh auch unterhalb 200° und der Schmelzpunkt stieg beim Umkrystallisieren gleichfalls auf 225°.

4,692 mg Subst.	gaben	11,790 mg CO ₂	und	3,88 mg H ₂ O
	Gef.	C 68,55	H 9,26%	

Beide Präparate geben mit dem bei der gleichen Temperatur schmelzenden Semicarbazon des aus Eudesmol erhaltenen 3-Isopropyliden-5-keto-9-methyl-dekalins (V) keine Depression des Schmelzpunktes.

Wir haben ferner ein Originalpräparat *Takagi*'s, von ihm als Semicarbazon des „ α -ungesättigten Ketons C₁₃H₂₀O“ vom Smp. 205° bezeichnet und durch Einwirkung von Ameisensäure auf das Oxyketon (IV) gewonnen, das als direktes Produkt der Ozonidspaltung von *Takagi* erhalten war, in der gleichen Weise weiter umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt stieg auch hier auf 225° und das Präparat zeigte die gleichen Analysenwerte, wie die zwei obigen.

5,180 mg Subst.	gaben	12,920 mg CO ₂	und	4,35 mg H ₂ O
4,620 mg Subst.	gaben	11,550 mg CO ₂	und	3,88 mg H ₂ O
2,946 mg Subst.	gaben	0,412 cm ³ N ₂	(22°, 757 mm)	
2,540 mg Subst.	gaben	0,351 cm ³ N ₂	(23°, 757 mm)	
	Gef.	C 68,00; 68,19	H 9,40; 9,40	N 16,10; 15,87%

Ozonisation des Machilols in Petrolätherlösung.

19 g Machilol vom Smp. 81—82° wurden in 190 cm³ tiefsiedendem und gesättigtem Petroläther bei 0° mit Ozon behandelt. Nach 20-stündiger Einwirkung wurde von einer Probe kein Brom mehr entfärbt. Es hatte sich dabei eine unlösliche zähe Masse abgeschieden. Man versetzte mit 40 cm³ Wasser, destillierte den Petroläther ab, erwärmte den Rückstand 4 Stunden am kochenden Wasserbade und dann noch 20 Minuten im Ölbad auf 110°. Durch Aufnehmen in Äther und Schütteln mit Sodalösung wurde in saure und neutrale Bestandteile getrennt.

Die neutralen Spaltprodukte des Ozonids gaben bei der Destillation folgende Fraktionen:

- 1) 120—150° (12 mm), 0,6 g; 2) 125—145° (0,4 mm), 2,8 g; 3) 145—155°, 3,2 g;
- 4) 155—165°, 1,8 g; Rückstand 1,6 g.

Die Fraktion 1 gab das oben beschriebene bei 225° schmelzende Semicarbazon.

Die Fraktionen 2 und 3 erstarrten teilweise. Das feste Produkt schmolz nach mehrmaligem Umlösen aus tief siedendem Petroläther bei 118—119° und gab, mit dem gleich schmelzenden Originalpräparat *Takagi's*, das von ihm bei der Ozonisation des Machilols in Chloroformlösung erhalten war, gemischt, keine Schmelzpunktsdepression.

4,022 mg Subst. gaben 11,055 mg CO₂ und 3,86 mg H₂O

C₁₄H₂₄O₂ Ber. C 74,93 H 10,79%

Gef. „ 74,96 „ 10,74%

Die 7 g betragenden sauren Ozonidspaltprodukte wurden durch Behandeln der Silbersalze mit Methyljodid verestert. Unter 0,5 mm Druck erhielt man folgende Fraktionen:

1) 164—166°, 1,1 g; 2) 166—168°, 3,5 g; 3) 168—175°, 1,3 g.

Analyse der Fraktion 2:

0,1648 g Subst. gaben 0,4100 g CO₂ und 0,1518 g H₂O

0,1169 g Subst. gaben 0,2902 g CO₂ und 0,1076 g H₂O

C₁₆H₂₈O₄ Ber. C 67,55 H 9,91%

Gef. „ 67,85; 67,71 „ 10,30; 10,30%

Beim Erhitzen mit Ameisensäure auf 110° wird Wasser abgespalten. Das Reaktionsprodukt sott bei 160—165° (12 mm) und wurde nicht weiter untersucht.

Ozonisation von flüssigem Machilol.

Eine durch Destillation von Mutterlaugen des Machilols erhaltene Fraktion von Sesquiterpenalkoholen vom Sdp. 158—165° (12 mm) wurde wie oben in Petrolätherlösung ozonisiert. Die neutralen Spaltprodukte des Ozonids sotten in einem ähnlichen Siedintervall wie die aus dem krystallisierten Alkohol gewonnenen, zeigten jedoch keine Neigung zum Krystallisieren. Es wurde daher das ganze 9 g betragende Destillat, erhalten aus 20 g Sesquiterpenalkohol, in Acetonlösung mit Kaliumpermanganat bei 0° behandelt, wobei etwa 2 g des Oxydationsmittels verbraucht wurden, entsprechend etwa 5 g Oxyketo-aldehyd. Nach dem Entfernen der sauren Anteile erhielt man beim Destillieren des neutral gebliebenen Anteils folgende Fraktionen:

1) 120—140° (0,5 mm), 2,0 g; 2) 140—155°, 1,3 g

Letztere Fraktion erstarrte grösstenteils und lieferte beim Umkrystallisieren aus Petroläther das bei 118° schmelzende Oxyketon.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. *M. Furter* ausgeführt.

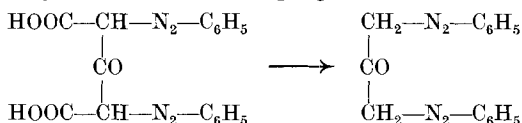
Organisch-chemische Laboratorien der
Universität Utrecht und der Eidg. Techn. Hochschule Zürich.

Notiz über die Synthese eines Pyridazin-Derivats¹⁾

von Robert Ernest Meyer.

(2. IX. 31.)

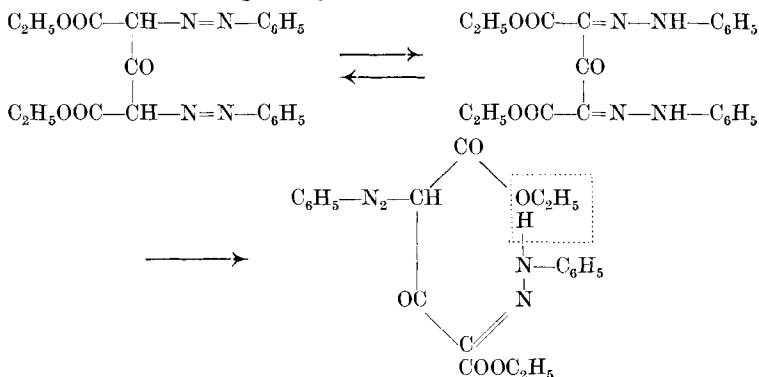
Pechmann und *Jenisch*²⁾ erhielten durch Einwirkung von Phenyldiazoniumchlorid auf Acetondicarbonensäure Dis-phenylazo-acetondicarbonensäure, die sofort zwei Molekeln Kohlendioxyd verlor und in Dis-phenylazo-aceton überging.



Bülow und *Göller*³⁾ liessen äquimolekulare Mengen von Phenyl-diazoniumchlorid und Acetondicarbonensäure-äthylester auf einander einwirken und erhielten so den Phenylazo-acetondicarbonensäure-diäthylester, den sie mit Phenylhydrazin in ein Pyrazolon überführten.

Da Phenylazo-Verbindungen oft in der Hydrazonform reagieren können, so ist es möglich, aus Acetondicarbonensäure-ester, in den zwei Phenylazogruppen eingetreten sind, einen Pyridazinring zu erhalten.

Das Reaktionsprodukt aus Acetondicarbonensäure-diäthylester und einem Überschuss von Phenyldiazoniumchlorid ist ein rotes krystallines Pulver, das bei 125° schmilzt. Die Alkoholabspaltung, die zur Bildung des Pyridazinrings führt, erfolgt schon durch viertelstündiges Kochen der Substanz in Alkohol. Der Schmelzpunkt ist danach auf 164—165° gestiegen.



¹⁾ Vorliegende Veröffentlichung bildete im Jahre 1923 in etwas anderer Fassung einen Teil der (als „Swiss Ramsay Fellow“ zur Erlangung des „Diploma of the Imperial College“ in London eingereichten Arbeit.

²⁾ B. 24, 3255 (1891).

³⁾ B. 44, 2835 (1911).

Der allgemein gültigen Pyridazinformel entsprechend, ist die Substanz vom Schmelzpunkt 164—165° als Äthylester der 1-Phenyl-4,6-diketo-5-phenylazo-1,4,5,6-tetrahydro-pyridazin-3-carbonsäure zu bezeichnen. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurde stets ein Gemisch von körnigen gelben und nadelförmigen braunen Krystallen erhalten, das nicht getrennt werden konnte. Da das Ergebnis der Verbrennung mit den theoretischen Werten gut übereinstimmt und durch Verseifung des Gemisches eine einheitliche krystallisierte Säure erhalten wird, so handelt es sich offenbar um zwei Isomere. Ob Raumisomerie oder ob Tautomerie zwischen Azoverbindung und Hydrazon vorliegen, konnte nicht entschieden werden.

Versuche.

Dis-phenylazo-acetondicarbonsäure-diäthylester.

Zwei kalte Lösungen, die eine aus 22 g Acetondicarbonsäure-ester, 120 cm³ Wasser und 240 cm³ Alkohol bestehend, die andere hergestellt aus 150 g Eis, 50 g 30-proz. Salzsäure und 18,6 g Anilin, unter Zusatz einer Lösung von 13,8 g Natrium-nitrit in 100 g Wasser, wurden zusammengegossen und nach Zufügen von 100 g Natrium-acetat zehn Minuten kräftig geschüttelt. Bald schied sich ein orange-gefärbtes Öl ab, das nach einwöchigem Stehen krystallisierte. Tüchtig mit Äther ausgewaschen, schmolz das rote krystallinische Pulver bei 125° unter starker Gasentwicklung. Ausbeute 11 g. Die Substanz ist nicht löslich in wässriger Soda, nur wenig löslich in Äther und Ligroin, leichter löslich in Alkohol und sehr leicht löslich in Eisessig, Benzol und Aceton.

1-Phenyl-4,6-diketo-5-phenylazo-1,4,5,6-tetrahydro-pyridazin-3-carbonsäure-äthylester.

Wird die vorher beschriebene Substanz in alkoholischer Lösung eine Viertelstunde gekocht, so krystallisiert beim Erkalten ein Gemisch von gelben und braunen Krystallen aus, das bei 164—165° ohne Gasentwicklung schmolz und das sich bei erneutem Umkrystallisieren nicht veränderte.

0,1414 g Subst.	gaben 0,3116 g CO ₂ und 0,0594 g H ₂ O
0,1224 g Subst.	gaben 0,2692 g CO ₂ und 0,0526 g H ₂ O
0,1077 g Subst.	gaben 14,4 cm ³ N ₂ (22°, 765 mm)
C ₁₉ H ₁₆ O ₄ N ₄	Ber. C 62,58 H 4,43 N 15,41%
	Gef. „ 60,10; 59,98 „ 4,70; 4,80 „ 15,22%

Die Verbrennung der Substanz verlief schwierig. Die Zahlen für Kohlenstoff waren schwankend und zu tief. Die Verbrennung der folgenden Säure gab bessere Resultate.

1-Phenyl-4,6-diketo-5-phenylazo-1,4,5,6-tetrahydro-pyridazin-3-carbonsäure.

1 g des Esters wurde während drei Stunden in einer Lösung von 1 g Kaliumcarbonat in 60 cm³ Wasser und 30 cm³ Alkohol gekocht. Beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure fiel die Säure in feinen orange-gefärbten Kryställchen aus. Aus Eisessig umkrystallisiert schmolz sie bei 260°.

0,1228 g Subst. gaben 0,2730 g CO ₂ und 0,0427 g H ₂ O	
0,1130 g Subst. gaben 0,2514 g CO ₂	
0,1466 g Subst. gaben 21,6 cm ³ N ₂ (21°, 762 mm)	
0,5644 g Subst. verbrauchten 16,5 cm ³ 0.1-n. NaOH	
C ₁₇ H ₁₂ O ₄ N ₄	Ber. C 60,68 H 3,60 N 16,70% Mol.-Gew. 336,2
	Gef. „ 60,63; 60,68 „ 3,89 „ 16,75% „ 342,0

Die Nebenprodukte, die bei der Ausführung der beschriebenen Versuche entstanden, konnten bis heute nicht untersucht werden. Ein Versuch, die Kupplung in sodalkalischer Lösung vorzunehmen, vermehrte die Ausbeute an Pyridazincarbonsäure auf mehr als die doppelte Menge.

Imperial College, London, 1923 und Genf,
August 1931.

**Versuche über die Elektrolyse von Halbestern ungesättigter
Dicarbonsäuren**

von P. Karrer und M. Stoll¹⁾.

(3. IX. 31.)

Ungesättigte Dicarbonsäuren mit mehreren Doppelbindungen haben ein erhöhtes Interesse gewonnen, seitdem im Safranfarbstoff, dem Crocetin, ein erster natürlich vorkommender Repräsentant dieser Gruppe erkannt worden²⁾ ist, dem sich das Bixin zugesellt. Auf der Suche nach Darstellungsmethoden für derartige Verbindungen haben wir auch die Elektrolyse von Halbestern ungesättigter Dicarbonsäuren studiert.

Die Elektrolyse von Malein- und Fumarsäure-halbestern unter Zusatz von Natriumacetat hat vor längerer Zeit bereits J. Bloch³⁾ untersucht, und er will dabei auch geringe Mengen von Muconsäure-ester gewonnen haben. Wir konnten diesen Befund nicht bestätigen; der bei der Elektrolyse auftretende neutrale Ester liess sich nämlich durch Säure und Alkali in Fumarsäure und ein Öl verseifen, wodurch

¹⁾ Die Elektrolysen hat der Eine von uns (M. Stoll) in Genf ausgeführt, den Muconsäure-monomethylester stellte Dr. A. Helfenstein her.

²⁾ P. Karrer und Harry Salomon, Helv. 11, 513, 711 (1928).

³⁾ Diss. München 1902.

1-Phenyl-4,6-diketo-5-phenylazo-1,4,5,6-tetrahydro-pyridazin-3-carbonsäure.

1 g des Esters wurde während drei Stunden in einer Lösung von 1 g Kaliumcarbonat in 60 cm³ Wasser und 30 cm³ Alkohol gekocht. Beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure fiel die Säure in feinen orange-gefärbten Kryställchen aus. Aus Eisessig umkrystallisiert schmolz sie bei 260°.

0,1228 g Subst. gaben	0,2730 g CO ₂	und	0,0427 g H ₂ O	
0,1130 g Subst. gaben	0,2514 g CO ₂			
0,1466 g Subst. gaben	21,6 cm ³ N ₂	(21°, 762 mm)		
0,5644 g Subst. verbrauchten	16,5 cm ³ 0.1-n. NaOH			
C ₁₇ H ₁₂ O ₄ N ₄	Ber. C 60,68	H 3,60	N 16,70%	Mol.-Gew. 336,2
	Gef. „ 60,63; 60,68	„ 3,89	„ 16,75%	„ 342,0

Die Nebenprodukte, die bei der Ausführung der beschriebenen Versuche entstanden, konnten bis heute nicht untersucht werden. Ein Versuch, die Kupplung in sodalkalischer Lösung vorzunehmen, vermehrte die Ausbeute an Pyridazincarbonsäure auf mehr als die doppelte Menge.

Imperial College, London, 1923 und Genf,
August 1931.

**Versuche über die Elektrolyse von Halbestern ungesättigter
Dicarbonsäuren**

von P. Karrer und M. Stoll¹⁾.

(3. IX. 31.)

Ungesättigte Dicarbonsäuren mit mehreren Doppelbindungen haben ein erhöhtes Interesse gewonnen, seitdem im Safranfarbstoff, dem Crocetin, ein erster natürlich vorkommender Repräsentant dieser Gruppe erkannt worden²⁾ ist, dem sich das Bixin zugesellt. Auf der Suche nach Darstellungsmethoden für derartige Verbindungen haben wir auch die Elektrolyse von Halbestern ungesättigter Dicarbonsäuren studiert.

Die Elektrolyse von Malein- und Fumarsäure-halbestern unter Zusatz von Natriumacetat hat vor längerer Zeit bereits J. Bloch³⁾ untersucht, und er will dabei auch geringe Mengen von Muconsäure-ester gewonnen haben. Wir konnten diesen Befund nicht bestätigen; der bei der Elektrolyse auftretende neutrale Ester liess sich nämlich durch Säure und Alkali in Fumarsäure und ein Öl verseifen, wodurch

¹⁾ Die Elektrolysen hat der Eine von uns (M. Stoll) in Genf ausgeführt, den Muconsäure-monomethylester stellte Dr. A. Helfenstein her.

²⁾ P. Karrer und Harry Salomon, Helv. 11, 513, 711 (1928).

³⁾ Diss. München 1902.

er sich als ein Fumarsäurederivat charakterisiert. (Vgl. experimenteller Teil.) — Ohne Zusatz von Natriumacetat zur Elektrolyseflüssigkeit bildete sich aus Fumarsäure-monoäthylester der gesuchte Muconsäure-ester ebenso wenig.

Hierauf wurden die Versuche auf Muconsäure-monomethylester ausgedehnt. Diese Verbindung, die bisher nicht bekannt war, stellten wir durch partielle Verseifung des Di-esters her. Sie krystallisiert prachtvoll; Smp. 163°. Aber auch in diesem Fall führte die Elektrolyse nicht zum gewünschten Resultat. Der Muconsäure-halbesters spaltet nur in Spuren Kohlendioxyd ab, und bildet dabei ganz wenig Sorbinsäure; der wesentliche Vorgang besteht in einer Wasserzersetzung, welcher infolge von Hydroxylionenbildung von einer starken Verseifung des Monoesters selbst an der Anode begleitet ist. Nach kurzer Zeit krystallisiert daher aus dem Anolyt Muconsäure aus. Die Aufarbeitung der neutralen Teile, welche nur in Spuren auftreten, ergab wenig Muconsäure-diester (Smp. 154°), daneben braune Schmierer, welche wohl etwas Sorbinsäure-ester enthalten.

Experimenteller Teil.

Darstellung von Muconsäure-monomethylester.

Zu einer Lösung von 21,7 g Muconsäure-dimethylester¹⁾ in 1000 cm³ über Calciumchlorid getrocknetem Aceton werden 400 cm³ heisser, absoluter Methylalkohol gegeben und hierauf in einer Portion 222,7 cm³ methylalkoholische Kalilauge, welche 7,15 g KOH (1 Mol) enthalten. Dieses Reaktionsgemisch lässt man 15 Minuten am Rückfluss kochen, säuert es nach dem Erkalten mit methylalkoholischer Salzsäure an und filtriert das ausgefallene Kochsalz ab. Das Filtrat wird mit ca. 200 cm³ Wasser versetzt, ein ausfallender brauner Niederschlag abgetrennt und die klare Flüssigkeit im Vakuum vollständig zur Trockene eingedampft. Den Trockenrückstand kochen wir mehrmals mit Methylalkohol aus und filtrieren die Extrakte heiss. Aus diesen krystallisiert beim Erkalten unveränderter Muconsäure-dimethylester aus (ca. 10 g, Smp. 157°, Mischsmp. 157°).

Nach dem Abnutschen des Muconsäure-dimethylesters werden die vereinigten Mutterlaugen auf ca. $\frac{1}{3}$ ihres Volumens eingedampft, worauf nach dem Erkalten ein Gemisch von Mono- und Di-ester (hauptsächlich Di-ester enthaltend) auskrystallisiert. Das Filtrat von dieser Krystallisation bringt man im Vakuum bei 40° zur Trockene und extrahiert den Rückstand mit heissem Benzol. Beim Erkalten der Extrakte krystallisiert Muconsäure-monomethylester. (Es erwies sich zweckmässig, den Trockenrückstand zuerst nur mit 50 cm³ Benzol auszukochen und heiss zu filtrieren, wodurch noch vorhandene

¹⁾ Rupe, A. 256, 25 (1890); Doelmer, B. 35, 1148 (1902).

Verunreinigungen gelöst werden; aus dem nächsten Extrakt, den man mit ca. 500 cm³ Benzol darstellt, krystallisiert dann direkt reiner Muconsäure-monomethylester). Ausbeute 5 g.

Der Muconsäure-monomethylester bildet mehrere Millimeter lange, breite, faserige Krystalle, die nach dem Trocknen starken Seidenglanz zeigen. Smp. 163°.

Analyse der bei 100° im Vakuum getrockneten Substanz:

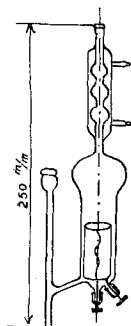
0,00837 g Subst. gaben 0,01649 g CO₂ und 0,00390 g H₂O

0,00455 g Subst. gaben 0,00699 g AgJ (Methoxylbest.)

C₇H₈O₄ Ber. C 53,84 H 5,16 OCH₃ 19,87%

Gef. „ 53,73 „ 5,21 „ 20,29%

Elektrolyse von fumarsäure-monoäthylestersaurem Kalium in absolutem Methylalkohol.



Als Elektrolysiergefäß diente nebenstehender Apparat. Die Elektroden bestanden aus Platin. Die Anode bildete die Achse der zylindrischen Kathode. Während des Auffangens der Zellengase wurde die Strommenge mit einem Knallgas-coulombmeter gemessen. Das bei der Elektrolyse entwickelte Kohlendioxyd wurde in einer *Hempel*-Bürette absorbiert und zur Messung gebracht. Die Temperatur war die des siedenden Alkohols.

Versuch I: 5 g Estersäure wurden zu einer Lösung von 0,2 g Natrium in 20 g Methylalkohol gegeben.

Zeit	Amp.	Volt	Coulomb.	Zellgas	CO ₂	Rest
9 ^h 53	0,4	93	—	—	—	—
10 ^h 30	0,3	60	48,5	47	2	45
10 ^h 50	0,25	60	18,3	17,5	1	16,5
11 ^h 38	0,0	Elektrolyse kam zum Stillstand				

Versuch II: Doppelte Konz., 14 g Estersäure, 0,5 g Natrium, 30 g Methylalkohol. Amp. = 0,25; Volt 96; Dauer 90 Minuten.

Coulomb.	Wasserst.	Zellgas	CO ₂	Rest = H ₂	Redukt.
30	20	22	8	14	40%
58	39	34	15	19	44%

Die Gasanalysen zeigten eine mässige Kohlendioxydbildung an, so dass sich eine Aufarbeitung der Produkte lohnte.

Der Alkohol wurde abdestilliert, der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen, und das ausgeschiedene Öl in Äther gelöst. Dann wurde das Reaktionsprodukt wie üblich in saure und neutrale Teile

getrennt. Letztere wogen 1,3 g und waren teilweise von Krystallen durchsetzt. Es wurde davon abfiltriert und mit eiskaltem Alkohol gewaschen. Man gewann so 0,2 g Krystalle, welche bei 101–102° C schmolzen, und deren Mischprobe mit Fumarsäure-dimethylester keine Depression zeigte. Der ölige Teil wurde unter 12 mm Druck destilliert. Man erhielt ein farbloses Öl, welches bei 98–101° C überging. Eine Elementaranalyse ergab, dass es sich um ein Gemisch von Äthyl- und Methylfumarsäure-ester handelte. Durch Verseifung mit Kalilauge erhielt man auch sofort Fumarsäure.

Die sauren Teile setzten sich aus 3 g krystallisiertem Fumarsäure-monoäthylester, 5,5 g Gemisch von diesem mit Fumarsäure, und 0,5 g Fumarsäure zusammen. Durch Extraktion der wässrigen Lösung konnten noch etwas braune Schmierer gewonnen werden. Ein Muconsäurederivat war aber unauffindbar.

Versuch III: Da sich bei den vorigen Versuchen die Anode stets mit einem Belag umgab, der den Stromdurchgang stark behinderte bzw. unterbrach, so wurde die Elektrolyse in wässrigem Alkohol versucht. 9,5 g Estersäure, gelöst in 25 g Alkohol, wurden mit einer Lösung von 2,5 g Natriumcarbonat in 25 g Wasser versetzt und bei 20° C elektrolysiert. Es wurde mit fließendem Wasser gekühlt. Die Stromstärke betrug 1,25 Amp. und die Spannung 16 Volt.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass nur sehr wenig Kohlendioxyd gebildet wurde. Hingegen bemerkt man, dass in der Zelle bedeutend weniger Wasserstoff vorhanden war als im Coulombmeter. Es fand also eine starke Reduktionswirkung statt.

Coulomb.	Wasserst.	Zellgas	Zell-H ₂	CO ₂	Red.-Wirkg.
39	26	15	13	2	50%
67	44,6	12	9	3	80%
63	42	10	6	4	86%

Um diese starke Reduktionswirkung auszuschalten, wurde versucht, die Elektrolyse mit einem Diaphragma auszuführen. Der Elektrolyt war genau gleich zusammengesetzt, enthielt also auch ca. $\frac{1}{4}$ der Estersäure als Überschuss und war daher schwach sauer.

In der Kälte entsteht nun aber überhaupt kein Anodengas. Erwärmt man ca. auf 60–70° C, so bilden sich wenige Blasen, welche jedoch nur zur Hälfte aus Kohlendioxyd bestehen.

Elektrolyse unter Zusatz von Natriumacetat.

Wie v. Miller¹⁾ gezeigt hat, übt ein Acetatzusatz einen Synthesen-begünstigenden Einfluss aus. Es wurde daher versucht, die Methode auf die Fumarestersäure zu übertragen, wie dies J. Bloch²⁾ für die

¹⁾ Z. El. Ch. 4, 55 (1897).

²⁾ Diss. München (1902).

Malein- und Fumarsäure getan hat. Unsere Resultate stimmen auch im wesentlichen mit den seinigen überein. Was jedoch die Bildung von Muconsäure anbelangt, so sind wir anderer Ansicht, indem sich nämlich der hochsiedende neutrale Ester mit 15-proz. Salzsäure oder 10-proz. Kalilauge in ein Öl und Fumarsäure spalten lässt. Letztere schmilzt unscharf bei 260° C. Sie ist in Wasser leicht löslich. Es ist also eher anzunehmen, dass der hochsiedende Teil aus einem Ester etwa von der Form



besteht¹⁾).

Elektrolyse des muconsäure-monomethylestersäuren Kaliums mit Kaliumacetat.

Wie aus den vorhergehenden Versuchen hervorgeht, hatte nur diese Methode etwelche Aussichten auf Erfolg. Leider haben sich unsere Erwartungen nicht erfüllt, indem bei dieser Säure eine Kolbe'sche Synthese auch nicht in Spuren zu erzwingen war.

Ansatz: 10 g Monomethylester wurden mit 3,4 g Kalilauge in 10 g Wasser bei 0°C vorsichtig neutralisiert. Dazu wurden 25 g wässrige Kaliumacetatlösung (0,8 : 1) gegeben.

Als Elektrolysiergefäß diente ein etwas verkleinerter Apparat von v. Miller und Hofer²⁾. Als Diaphragma verwandten wir unglasierten Ton (geschliffene Tonscherben).

Es wurde während 3 Stunden mit einer Stromstärke von 1,6—1,3 Amp. und einer Spannung von 32 Volt bei 33—35°C elektrolysiert.

Am Anfang der Elektrolyse trat starker Schaum auf. Es wurden daher 30 cm³ Methylalkohol zugesetzt. Der Schaum verschwand augenblicklich und es trat regelmässige Kohlendioxidentwicklung auf.

Messung	1.	2.	3.
Zellgase	60,8	53,0	38
Kohlendioxyd . .	44,4	39	28
Rest (Äthan) . .	16,4	14	10
Coulombmeter . .	66,5	58	68
Wasserstoff . . .	44,4	38,6	46

Zu Beginn der Elektrolyse wird nur Acetat elektrolysiert. In dem Masse wie die Äthanbildung abnimmt, nimmt auch die Kohlendioxydbildung ab. Der Elektrolyt scheidet dabei einen krystallinen Körper aus. Eine Ölschicht konnte nicht beobachtet werden.

Nachdem die Gasanalysen eine starke Abnahme der Kohlendioxydbildung anzeigten, wurde aufgearbeitet. Es wurden zunächst

¹⁾ Die Veresterung eines entladenen Ions mit einem zweiten, schon um eine Carboxylgruppe ärmeren, wird bei schwer verlaufenden Elektrolysen öfters beobachtet. (Vgl. Petersen, Jahrb. f. El. Ch. 4, 348 (1897).

²⁾ B. 27, 465 (1894).

die Nadeln abfiltriert. Sie wogen 5,5 g. Sie lösten sich in Carbonat und waren in Wasser ziemlich schwer löslich. Es handelte sich um Muconsäure. Vom Filtrat wurde der Alkohol abdestilliert, und der Rückstand in sauer und neutral getrennt. Letzteres wog nur 0,5 g und krystallisierte zum grössten Teil. Die Krystalle wurden auf Ton gestrichen. Aus wenig Alkohol umkrystallisiert schmolzen sie bei 152—153° C und gaben bei der Mischprobe mit Muconsäure-dimethylester keine Depression.

Neben den Krystallen hatte sich noch ein Öl von harzartiger Beschaffenheit gebildet, aus dem jedoch kein einheitlicher Körper isoliert werden konnte.

Das Muconsäure-esterion hat also seine Carboxylgruppe so fest gebunden, dass es auch bei Gegenwart von Acetation kein Kohlendioxyd verliert. Die γ,δ -Doppelbindung verstärkt also noch den hindernden Einfluss der α,β -Doppelbindung bei der Kolbe'schen Synthese.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

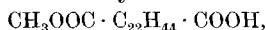
Pflanzenfarbstoffe XXXVII. Hochmolekulare Kohlenwasserstoffe mit zahlreichen Methylseitenketten

von P. Karrer, M. Stoll und Ph. Stevens¹⁾.

(3. IX. 31.)

Hochmolekulare Kohlenwasserstoffe mit zahlreichen Methylgruppen als Seitenketten und von bekannter Struktur sind als Vergleichsobjekte mit Hydro-kautschuk, dem vielfach analoge Konstitution zugeschrieben wird, von Interesse. Die höchstmolekulare Verbindung dieser Art, die konstitutionell abgeklärt ist, war bisher das 2,6,10,14,19,23,27,31-Octamethyl-octatriacontan ($C_{40}H_{82}$), welches P. Karrer, A. Helfenstein und R. Widmer aus Hydro-phytylbromid dargestellt haben²⁾.

Höhere Kohlenwasserstoffe von ähnlichem Bau konnten wir neuerdings, ausgehend von Perhydro-bixin



synthetisieren. Das Kaliumsalz des Perhydro-bixins gibt bei der

¹⁾ Herrn Kollege Ruzicka danke ich, dass durch seine Vermittlung die Elektrolysen durch Herrn M. Stoll ausgeführt werden konnten. Die Elektrolysen hat Hr. M. Stoll in den Laboratorien der Fa. M. Naef & Cie. in Genf vorgenommen, die übrigen Reaktionen Hr. Ph. Stevens in Zürich. P. Karrer.

²⁾ P. Karrer, *Helv.* **11**, 1201 (1928), **14**, 435 (1931).

die Nadeln abfiltriert. Sie wogen 5,5 g. Sie lösten sich in Carbonat und waren in Wasser ziemlich schwer löslich. Es handelte sich um Muconsäure. Vom Filtrat wurde der Alkohol abdestilliert, und der Rückstand in sauer und neutral getrennt. Letzteres wog nur 0,5 g und krystallisierte zum grössten Teil. Die Krystalle wurden auf Ton gestrichen. Aus wenig Alkohol umkrystallisiert schmolzen sie bei 152—153° C und gaben bei der Mischprobe mit Muconsäure-dimethylester keine Depression.

Neben den Krystallen hatte sich noch ein Öl von harzartiger Beschaffenheit gebildet, aus dem jedoch kein einheitlicher Körper isoliert werden konnte.

Das Muconsäure-esterion hat also seine Carboxylgruppe so fest gebunden, dass es auch bei Gegenwart von Acetation kein Kohlendioxyd verliert. Die γ,δ -Doppelbindung verstärkt also noch den hindernden Einfluss der α,β -Doppelbindung bei der Kolbe'schen Synthese.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

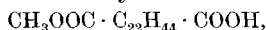
Pflanzenfarbstoffe XXXVII. Hochmolekulare Kohlenwasserstoffe mit zahlreichen Methylseitenketten

von P. Karrer, M. Stoll und Ph. Stevens¹⁾.

(3. IX. 31.)

Hochmolekulare Kohlenwasserstoffe mit zahlreichen Methylgruppen als Seitenketten und von bekannter Struktur sind als Vergleichsobjekte mit Hydro-kautschuk, dem vielfach analoge Konstitution zugeschrieben wird, von Interesse. Die höchstmolekulare Verbindung dieser Art, die konstitutionell abgeklärt ist, war bisher das 2,6,10,14,19,23,27,31-Octamethyl-octatriacontan ($C_{40}H_{82}$), welches P. Karrer, A. Helfenstein und R. Widmer aus Hydro-phytylbromid dargestellt haben²⁾.

Höhere Kohlenwasserstoffe von ähnlichem Bau konnten wir neuerdings, ausgehend von Perhydro-bixin

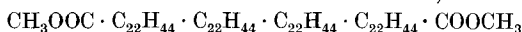


synthetisieren. Das Kaliumsalz des Perhydro-bixins gibt bei der

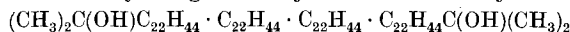
¹⁾ Herrn Kollege Ruzicka danke ich, dass durch seine Vermittlung die Elektrolysen durch Herrn M. Stoll ausgeführt werden konnten. Die Elektrolysen hat Hr. M. Stoll in den Laboratorien der Fa. M. Naef & Cie. in Genf vorgenommen, die übrigen Reaktionen Hr. Ph. Stevens in Zürich. P. Karrer.

²⁾ P. Karrer, *Helv.* **11**, 1201 (1928), **14**, 435 (1931).

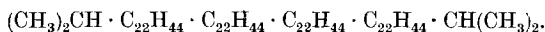
im Hochvakuum der hochmolekulare Anteil, der Dimethylester



in fast analysenreinem Zustand abtrennen liessen. Diesen setzten wir hierauf mit Methylmagnesiumjodid in das Glykol



um und reduzierten letzteres mit Jodwasserstoffsäure zum Kohlenwasserstoff



Dieser Kohlenwasserstoff $\text{C}_{94}\text{H}_{190}$ ist eine viskose Flüssigkeit. Die Analysenwerte stimmten mit den berechneten vorzüglich überein, dagegen fiel die Bestimmung des Molekulargewichtes in Pyridin nach der Methode *Barger-Rast* und in Campher nach *Rast* etwas zu tief aus; gefunden Mol.-Gewicht 1150 statt 1319. Es ist also anzunehmen, dass dem Kohlenwasserstoff $\text{C}_{94}\text{H}_{190}$ noch geringe Quantitäten niedriger molekularer Produkte beigemischt sind. Eine Reinigung durch Destillation konnten wir nicht ausführen. Die Flüssigkeit ging zwar unter 0,04 mm bei ca. 330° über, aber die Molekulargewichtsbestimmung des Destillates zeigte, dass dabei teilweise Crackung stattgefunden hatte, indem das durchschnittliche Mol.-Gewicht des Destillates beträchtlich zurückgegangen war.

Bei Zugrundelegung der schon erwähnten Bixinformel I wäre unser Kohlenwasserstoff als 2,5,9,13,17,24,28,32,36,41,45,49,53,60,64,68,72,75-Octadecamethyl-hexaheptacontan zu bezeichnen.

Vom Hydro-kautschuk ist er sicherlich recht verschieden.

Experimenteller Teil.

Elektrolyse von Perhydro-bixinsäurem Natrium.

0,4 g Natrium wurden in 50 g absolutem Methylalkohol gelöst und nach dem Erkalten mit 10 g Perhydro-bixin versetzt. Der so gebildete Elektrolyt enthielt auf 8 g perhydro-bixinsäures Natrium 2 g freie Säure als Überschuss. Während der Elektrolyse wurde letztere durch Zugabe von weitem 10 g Perhydro-bixin von Zeit zu Zeit erneuert, so dass also die Elektrolyse stets in schwach saurer Lösung vor sich ging.

Als Elektrolysisgefäß diente uns ein grösseres Reagensglas, von ca. 80 cm^3 Fassungsraum, in dessen Boden im Abstand von 2 mm 3 cm lange Platindrähte eingeschmolzen waren. Verschluss wurde es mit einem Kautschukstopfen, durch dessen Bohrungen ein Thermometer, ein Tropftrichter mit Hahn und ein Gasentbindungsrohr geführt waren. Zwecks Bestimmung des Kohlendioxydgehalts in den Zellgasen wurden diese während einer bestimmten Zeit in einer Bürette aufgefangen, das Kohlendioxyd in einer Kalipipette absorbiert und das nicht absorbierte Gas zurückgemessen. Gleichzeitig mit dem Aufsammeln der Zellgase wurde ein Knallgascoulombmeter

in den Stromkreis eingeschaltet, um die für die Kohlendioxydentwicklung benötigte Strommenge messen zu können. Damit konnte man an Hand der Gleichung 1) die jeweilige Stromausbeute leicht bestimmen. Vergl. Tab. I.



Auf 1 Volumen Wasserstoff fallen 2 Volumen Kohlendioxyd.

Die anodische Stromdichte, berechnet aus den Elektrodendimensionen und der Stromstärke, betrug 1 Amp./cm². Ob diese Stromdichte bei obiger Elektrolyse wirklich vorherrscht, ist fraglich. Es wurde nämlich während der ganzen Dauer der Elektrolyse auf der Anode ein weisser Belag festgestellt, und nur an kleinen Stellen fand die Kohlendioxyd-Entwicklung mit grosser Kraft statt. Offenbar war dann auch an diesen Stellen die Stromdichte bedeutend grösser als die oben berechnete.

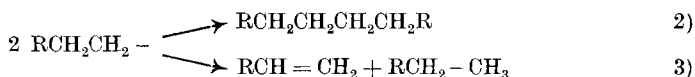
Tabelle I.

Zeit	Volt	Amp.	Temp.	Zellgas	CO ₂	Coulom.	CO ₂ ber.	Stromausbeuten
14.35	57	0,4	50°	33	19	20	26,6	%71,5
55	98	0,5	54,9°	35	18	20,2	27,0	67,0
15.15	100	0,35	52°	35	19	22,0	29,3	65,0
30	100	0,35	53°	35	19	22,5	30,0	63,5
55	100	0,35	52°	35	19	22,5	30,0	63,5
16.20	98	0,2	53°	35	19	19	24,4	78,0
45	100	0,2	57°	30	15	29	38,7	38,9
17.30	100	0,2	47°	46	22	34,2	45,4	48,5
18.00	Abbruch: 4 g Öl abgetrennt.					(Über Nacht abgeschieden.)		
15	100	0,4	58°	—	35	38,5	51,4	68,2
19.15	117	0,25	58°	—	14,6	22,2	30,0	63,2

Während der Elektrolyse trübte sich der Elektrolyt immer stärker, und nach und nach sammelte sich am Gefässboden ein gelbes Öl an. Es handelte sich offenbar um das schwerlösliche Reaktionsprodukt.

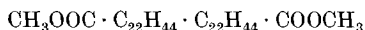
Zur Aufarbeitung wurde der ganze Inhalt des Elektrolysiergefässes in Wasser gegossen und das nicht gelöste Öl in viel Äther aufgenommen und mit 2-proz. Natronlauge und Wasser gut gewaschen. Es gelang so, neben 9,5 g regeneriertem Perhydro-bixin 8 g neutrale Anteile zu gewinnen. Sie wurden unter 0,2 mm Druck destilliert und lieferten nur eine 2,4 g betragende Fraktion, welche bei 185—187° sott. Der Rest war ein klares, gelbbraunes Öl, welches aber unter obigem Druck nicht mehr destillierbar war.

¹⁾

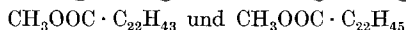


Verarbeitung des Neutralanteils der Elektrolyse von Perhydro-bixin-kalium.

Dieser Neutralanteil, der neben dem durch Verdopplung der Bixinmolekel entstandenen Di-ester



noch niedermolekulare gesättigte und ungesättigte Mono-ester



enthält, ferner anscheinend auch Perhydro-bixin-dimethylester



wurde zwecks Trennung der niedermolekularen und hochmolekularen Anteile der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen.

Die erste Fraktion von Sdp. $_{0,1-0,4 \text{ mm}}$ 160° — 200° bestand zur Hauptsache aus den verschiedenen niedermolekularen Verbindungen. Bei nochmaliger Destillation im Hochvakuum erhielt man zwei Fraktionen Sdp. $_{0,04 \text{ mm}}$ 142 — 145° (Bad 200°) und Sdp. $_{0,04 \text{ mm}}$ 145 — 158° (Bad 215°). Beide erwiesen sich indessen als nicht einheitlich und wurden noch nicht weiter untersucht.

Das bei 200° (0,1 mm) noch nicht übergehende Öl haben wir in Äther gelöst und die Lösung durch Behandeln mit Carboraffin entfärbt. Nach dem Vertreiben des Lösungsmittels wurde das zurückbleibende Öl destilliert. Nach kleinem Vorlauf ging die Hauptfraktion zwischen 265 — 270° (0,04 mm) ohne Zersetzung als farblose Flüssigkeit über.

8,655 mg Subst. gaben 24,875 mg CO_2 und 9,890 mg H_2O

7,760 mg Subst. gaben 22,325 mg CO_2 und 9,065 mg H_2O

11,875 mg Subst. gaben 6,710 mg AgJ

15,655 mg Subst. gaben 8,865 mg AgJ

$\text{C}_{48}\text{H}_{94}\text{O}_4$	Ber. C 78,39	H 12,9	OCH_3 8,43%
(734,7)	Gef. „ 78,38; 78,46	„ 13,1; 13,07	„ 7,45; 7,46%

Da die Methoxylwerte etwas zu tief lagen, die Verbindung also noch nicht rein war, haben wir sie zur Dicarbonsäure verseift, letztere durch Ausäthern ihrer wässerig-alkalischen Lösung von neutralen Beimengungen sorgfältig getrennt und schliesslich wieder in den Dimethylester zurückverwandelt.

Zu diesem Zweck wurden 6 g des Di-esters



mit 4 Äquivalenten Kaliumhydroxyd 4 Stunden lang in äthylalkoholischer Lösung erhitzt. Hierauf goss man in viel Wasser und extrahierte die wässerig-alkalische Flüssigkeit mehrmals mit Äther. Dann wurde die wässerige Schicht mit Schwefelsäure angesäuert und die ausgeschiedene freie Dicarbonsäure in Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen des Ätherextraktes mit Natriumsulfat gaben wir die für die Veresterung der gelösten Säure notwendige Menge Diazomethan hinzu, verdampften das Lösungsmittel und destillierten den gereinig-

ten Ester erneut im Hochvakuum. Aus den Analysenzahlen ergab sich, dass er jetzt in reiner Form vorlag.

Vorlauf Sdp. 0,02 mm, 200–265°

Hauptfraktion Sdp. 0,02 mm, 265–270°

13,585 mg Subst. gaben 39,130 mg CO₂ und 15,335 mg H₂O

7,140 mg Subst. gaben 4,760 mg AgJ

C₄₈H₉₄O₄ Ber. C 78,39 H 12,9 OCH₃ 8,43%

(734,7) Gef. „ 78,56 „ 12,63 „ 8,79%

d₄¹⁹ = 0,8911 n_D¹⁹ = 1,46454

Mol.-Refr. Ber. 227,16 Gef. 227,74

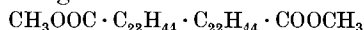
Die Menge des Di-esters



in den bei der Elektrolyse des Perhydro-bixin-Kaliums entstehenden neutralen Anteilen hängt von der bei der Elektrolyse benutzten Stromdichte ab. Bei sehr hoher Stromdichte beläuft sie sich auf ca. 50%, bei niedrigerer Stromdichte wächst die Ausbeute an Di-ester C₄₈H₉₄O₄ auf Kosten der niedriger-molekularen neutralen Verbindungen.

Kohlenwasserstoff C₂₃H₄₇ · C₂₃H₄₇ (*Dibixan*).

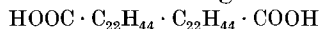
Zwecks Überführung des vorbeschriebenen Di-esters



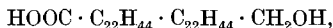
in den zugehörigen Kohlenwasserstoff Dibixan haben wir die Estergruppen mit Natrium und Alkohol reduziert, das Glykol in das Dibromid verwandelt und in letzterem die beiden Bromatome durch Wasserstoff ersetzt.

Zu einer heissen Lösung von 20 g Di-ester C₄₈H₉₄O₄ in 150 cm³ absolutem Alkohol wurden auf einmal 18 g Natriumstückchen gegeben. Die Reaktionsmasse blieb im heissen Ölbad bis die Hauptreaktion abgeklungen war; dann gab man weitere 25 cm³ absolut. Alkohol hinzu und erwärmte, bis sich alles Metall gelöst hatte. Beim Verdünnen mit 2 l Wasser bildete sich eine flockige Fällung. Die wässerig-alkoholische Flüssigkeit wurde jetzt mit Äther extrahiert, der Ätherextrakt mit 10-proz. Kalilauge wiederholt gewaschen, hierauf nacheinander mit verdünnter Säure und Wasser und schliesslich mit festem Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers blieb das Glykol als schwerflüssiges Öl zurück.

Die verdünnte Kalilauge, die zum Waschen des Ätherextraktes gedient hatte, enthält erhebliche Mengen Dicarbonsäure

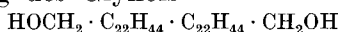


sowie Oxysäure



die durch Verseifung bzw. Halbreduktion und Verseifung aus dem Ausgangsmaterial entstanden sind. Durch Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit und Ausäthern wurden sie zurückgewonnen, darauf mittels Diazomethan methyliert und die gebildeten Ester erneut auf das Glykol verarbeitet.

Die Überführung des Glykols



in das Dibromid



bewirkten wir durch Erhitzen von 6,8 g Glykol mit 32 g 33-proz. Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig. Die Lösung wurde, auf 2 Bombenröhren verteilt, 12 Stunden bei 150° gehalten. Hierauf verdünnten wir sie mit Wasser, extrahierten mit Petroläther (Sdp. 30—40°), wuschen die Petrolätherschicht häufig mit Wasser, trockneten und verdunsteten das Lösungsmittel im Vakuum. Das Dibromid blieb als ziemlich dunkles Öl zurück. Ohne weitere Reinigung behandelte man es zwecks Entfernung des Broms mit 200 cm³ 60-proz. Essigsäure und 20 g verkupferten Zink; letzteres wurde portionsweise eingetragen und die ganze Masse während 15 Stunden am Rückfluss kräftig gekocht. — Hierauf verdünnte man mit Wasser, extrahierte mit Äther, wusch den Ätherauszug zuerst nochmals mit 5-proz. Natronlauge, hierauf mit verdünnter Schwefelsäure, endlich mit Wasser, trocknete schliesslich mit Natriumsulfat und filtrierte über etwas Entfärbungskohle. Das nach dem Verdunsten des Äthers zurückbleibende Öl zeigte starke Fluorescenz. Es wurde im Hochvakuum destilliert. Nach einem kleinen Vorlauf bis 265° (0,2 mm) destillierte die Hauptfraktion zwischen 270—275° (0,2 mm). Diese war halogenfrei. Ausbeute 4,8 g.

Zur weiteren Reinigung des Kohlenwasserstoffs schlossen wir noch zwei Destillationen desselben über Natrium an; bei der ersten Destillation bildete sich noch eine erhebliche Menge eines natriumhaltigen Niederschlages, ein Zeichen, dass noch Verunreinigungen vorhanden waren, bei der zweiten Destillation des Kohlenwasserstoffs über Natrium trat keine sichtbare Reaktion mehr auf.

Sdp._{0,08 mm} 255—260°; Sdp._{0,2 mm} 270—275°

Der Kohlenwasserstoff C₄₆H₉₄ (Dibixan) ist eine farblose, nicht sehr schwer bewegliche Flüssigkeit mit schwach blauer Fluorescenz.

14,635 mg Subst. gaben 45,730 g CO₂ und 18,975 g H₂O

C₄₆H₉₄ Ber. C 85,34 H 14,66%

(646,8) Gef. „ 85,22 „ 14,51%

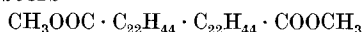
d₄^{20,9} = 0,8287 n_D^{20,9} = 1,46265

Mol.-Refr. Ber. 214,62 Gef. 214,83

Partielle Verseifung des Di-esters CH₃OOCC₂₂H₄₄ · C₂₂H₄₄ · COOCH₃.

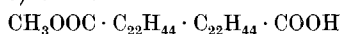
Da sich der genannte Di-methylester in kaltem Alkohol sehr wenig löst, benutzten wir bei der Verseifung als Lösungsmittel eine Mischung von Alkohol und Äther.

63,5 g des Di-esters

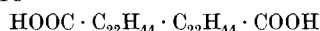


wurden in 1 l Methylalkohol und 1 l Äther gelöst. Hierzu fügte man bei gewöhnlicher Temperatur und unter ständigem Rühren nach und

nach 1 Äquivalent einer 0,5 n. methylalkoholischen Natronlauge, und zwar derart, dass sich die Zugabe der Lauge über 8 Stunden erstreckte. Die Flüssigkeit blieb hierauf 48 Stunden stehen und wurde dann im Vakuum so weit wie möglich eingedampft. Den beinahe festen Rückstand versetzten wir mit 4 l Wasser und extrahierten diese Masse zwecks Entfernung unverseifter, neutraler Anteile mit Äther, wobei zur Vermeidung allzu starker Emulsionen etwas Alkohol zugesetzt wird. Hierbei gehen allerdings kleine Mengen Seifen in die Äther-Alkoholschicht. Zu deren Rückgewinnung muss der Ätherextrakt daher mehrmals mit Sodalösung ausgezogen werden; die Sodauszüge vereinigt man mit der Hauptmenge der alkalisch-wässrigen Flüssigkeit, die die Natriumsalze des Halbesters



und der Dicarbonsäure



enthält.

Diese Lösung wird jetzt angesäuert, nachher ausgeäthert. Der Ätherextrakt hinterliess nach dem Trocknen mit Natriumsulfat, Entfärben mit Carboraffin und Verdunsten des Lösungsmittels 13,4 g des Gemenges der Estersäure und Dicarbonsäure. An neutralem Di-ester konnten 44,8 g zurückgewonnen werden, die man in gleicher Weise einer zweiten Verseifungsoperation unterzog.

Das Säuregemisch, bei 100° im Vakuum getrocknet, bestand nach den Ergebnissen der Titration aus ca. 70% Estersäure und 30% Dicarbonsäure.

0,2504 g Subst. verbrauchten 9,26 cm³ 0,0519-n. alkohol. NaOH

Es wurde in dieser Zusammensetzung für die Elektrolyse verwendet.

Elektrolyse eines Gemisches von freier Säure und deren Monomethylester der aus Perhydro-bixin durch Elektrolyse entstandenen Dicarbonsäure.

1) Versuch mit einem Monoester, welcher 30% Dicarbonsäure enthielt. 0,2 g Natrium wurden in 50 cm³ absolutem Methylalkohol gelöst und mit 15 g obigen Gemisches versetzt. Während der Elektrolyse wurden weitere 6 g zugetropft.

Infolge der geringen Leitfähigkeit des Elektrolyten konnte die Stromdichte trotz einer Spannung von 100—135 Volt nicht über 0,25 Amp./cm² gebracht werden. Die Stromstärke betrug zu Beginn 0,1 Amp. und am Schluss 0,05 Amp. Die Temperatur blieb ziemlich konstant bei 65°. Die Dauer der Elektrolyse betrug 8 Stunden. Während dieser Zeit wurden vom Elektrolyten 66 cm³ Kohlendioxyd und vom Coulombmeter 176 cm³ Knallgas entwickelt. Daraus berechnet sich das Verhältnis von tatsächlich umgesetztem Produkt zu dem aus der Strommenge theoretisch zu erwartenden zu $\frac{1,92}{6,72} = 28,6\%$ (Stromausb.).

Das Öl, welches sich nach der Elektrolyse am Boden des Gefäßes angesammelt hatte, wurde in viel Äther aufgenommen und mit 2-proz. Natronlauge und Wasser gewaschen. Es gelang so mit ziemlicher Mühe, 3 g eines bräunlichen, viskosen Öles zu erhalten.

Die klare überstehende alkoholische Lösung wurde mit den alkalischen Waschwässern versetzt und mit Salzsäure angesäuert. Es konnten so noch 18 g der Ausgangssäuren regeneriert werden.

Diese wurden einer weiteren Elektrolyse unter den oben angegebenen Bedingungen unterworfen. Dabei wurde aber nur ca. die Hälfte des oben erhaltenen Kohlendioxyds entwickelt und auch nur 1,9 g neutrale Teile erhalten. Die Stromausbeute war also nochmals fast um die Hälfte gesunken. Dies hat seinen Grund in der Alkoholyse des Natriumsalzes der sehr schwachen Säure. Es wird nämlich in diesem Fall nicht nur das Salz der Säure elektrolysiert, sondern auch das Natriummethylat¹⁾. Ausserdem wird ein Teil des entwickelten Kohlendioxyds zur Bildung von Bicarbonat verbraucht, welches dann ebenfalls am Stromtransport teilnimmt und zu schädlichen Oxydationsprozessen führt. Um diese unvorteilhaften Einflüsse einigermassen zu begrenzen, versuchten wir die Elektrolyse mit einer Quecksilberkathode auszuführen. Dadurch erreichten wir 1) dass das an der Kathode abgeschiedene Alkali sofort entfernt wurde (Amalgambildung), 2) dass wir keinen Säureüberschuss, dafür aber eine höhere Salzkonzentration anwenden durften, 3) das entwickelte Kohlendioxyd wurde nicht mehr vom kathodisch entwickelten Alkali gebunden, 4) die Temperatur durfte niedrig bleiben, was mit einer Verminderung der Alkoholyse verbunden war.

2) Versuch mit einem Monoester, welcher 50% Dicarbonsäure enthielt. Als Elektrolyisiergefäß diente uns ein dreihalsiger Rundkolben von 250 cm³ Rauminhalt. Dieser wurde zur Hälfte mit destilliertem Quecksilber gefüllt und mit dem negativen Pol der Stromquelle verbunden. Als Anode diente uns ein rotierender Platindraht, welcher im Abstand von 5 mm über dem Quecksilberspiegel angebracht war. Durch eine geeignete Vorrichtung konnte der Strom alle 20 Minuten während 10 Minuten unterbrochen werden. Dies erlaubte, den stets hinderlichen Anodenbelag etwas zu beseitigen, so dass wir während der 4-stündigen Elektrolyse mit 70—90 Volt Spannung eine Stromstärke von 0,4—0,3 Amp. erreichen konnten.

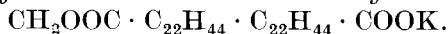
Der Elektrolyt bestand aus 0,5 g Natrium, 20 g Monoester und 70 cm³ absolutem Methylalkohol. Die Temperatur während der Elektrolyse betrug 20°. Auch hier bemerkte man wieder kurz nach Stromschluss eine Ölabscheidung. Nach der Elektrolyse war die ganze Quecksilberoberfläche mit einer zähen Ölschicht überdeckt.

Zur Aufarbeitung wurde die überstehende Flüssigkeit abdekantiert und das Öl in sehr viel Äther gelöst (500 cm³). Beim Ver-

¹⁾ Habermann, M. 7, 529 (1887).

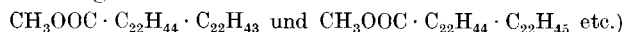
such, mit 2-proz. Lauge ev. saure Teile zu entfernen, stiessen wir auf eine starke Emulsionsbildung. Durch Trennung des überstehenden Äthers von der Emulsion erhielten wir aus dem ersteren 3 g, aus dem letzteren durch Ansäuern 2,8 g Öl. Aus den alkoholischen Lösungen wurden 13,2 g Ausgangssäure wiedergewonnen.

Aufarbeitung des Produktes der Elektrolyse des Estersalzes



Die Neutralanteile aus der vorbeschriebenen Elektrolyse lösten wir in Äther und zogen diese Lösung nochmals wiederholt mit 1-proz. Natronlauge aus; dann wurde sie mit verdünnter Schwefelsäure, schliesslich mit Wasser gewaschen, getrocknet und anschliessend mit etwas ätherischer Diazomethanolösung behandelt. Schliesslich verdampften wir das Lösungsmittel und destillierten den Rückstand im Vakuum.

Eine erste Fraktion destillierte zwischen 280 und 320° (0,08 mm) über, eine zweite zwischen 320—330°. Diese beiden Destillate enthielten wohl noch niedriger molekulare Produkte (Verbindungen der Zusammensetzung



und wurden nicht weiter untersucht.

Den Destillationsrückstand, welcher die bei der Elektrolyse entstandene hochmolekulare Verbindung enthalten musste, löste man in Äther, behandelte die Lösung zwecks Entfärbung mit Carboraffin, verdunstete hierauf das Lösungsmittel und trocknete den Rückstand bei 180° (20 mm).

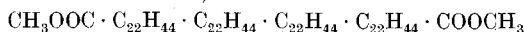
Er gab jetzt folgende Analysenzahlen:

5,510 mg Subst. gaben 16,825 mg CO₂ und 6,800 mg H₂O

4,580 mg Subst. gaben 1,670 mg AgJ (Methoxylbest.)

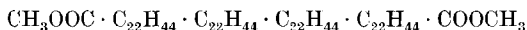
C ₉₂ H ₁₈₂ O ₄	Ber. C	81,70	H	13,57	OCH ₃	4,6%
(1351,4)	Gef. „	83,27	„	13,85	„	4,8%

Da die gefundenen Werte mit den von der Theorie verlangten nicht völlig übereinstimmten, wurde dieser Di-ester



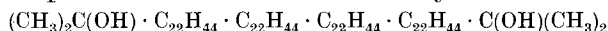
einer weiteren Reinigung unterworfen. Wir erhitzten ihn (ca. 3 g) mit 500 cm³ absolut alkoholischer Kalilauge mehrere Stunden auf dem Wasserbad; dabei zeigte es sich, dass nur ein Teil der Verbindung in Lösung ging; der grössere Teil ist auch in der Hitze im Alkohol schwer löslich, während alle niedriger molekularen Verbindungen (C₄₆, C₄₈ etc.) von heissem Alkohol gut aufgenommen werden. Bei allfälligen späteren Darstellungen des Di-esters C₉₂H₁₈₂O₄ könnte also seine Schwerlöslichkeit in Alkohol zur Abtrennung niedrig-molekularer Beimengungen dienen. In unserem Fall wurden die in der heissen Lauge ungelösten Anteile zur vollständigen Verseifung mit einer Mischung von Pyridin und alkoholischer Lauge

mehrere Stunden gekocht. Diese Lösung vereinigte man mit der alkoholisch-alkalischen und dampfte hernach im Vakuum auf etwa 200 cm³ ein. Nach dem Verdünnen dieses Rückstandes mit 3 l Wasser extrahierten wir neutrale Verunreinigungen mit Äther, säueren hierauf die wässrig-alkalische Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure an und zogen jetzt die organische Säure mit Äther aus. Dieser Ätherextrakt hinterliess nach dem Trocknen, Entfärben mit Kohle und Verdunsten des Lösungsmittels einen hellbräunlichen, ziemlich zähflüssigen Rückstand, der jetzt in ätherischer Lösung mittelst Diazomethan wieder in den Dimethylester zurückverwandelt worden ist. Dessen Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehalt stimmte mit der Formel C₉₂H₁₈₂O₄ überein (gef. C 82,06 H 13,51). Dagegen lagen die Methoxylwerte etwas tief, so dass anzunehmen ist, dass dem Di-ester



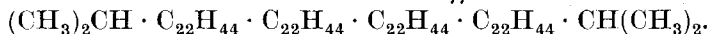
noch geringe Verunreinigungen beigemischt waren.

Auf diesen Di-ester (2,5 g) liessen wir eine ätherische Lösung von Methyl-magnesiumsalz, bereitet aus 4 g Magnesium und 22 g Methyljodid, während 48 Stunden einwirken. Die Reaktionsmasse wurde bei Zimmertemperatur gehalten, hierauf durch Eis zersetzt, die Ätherschicht nacheinander mit verdünnter Natronlauge, verdünnter Schwefelsäure und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, und eingedampft. Das zurückbleibende Glykol



war ein schwerflüssiges Öl.

Kohlenwasserstoff



Dieser Kohlenwasserstoff wurde aus dem vorbeschriebenen Glykol durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure dargestellt. Wir erhitzen 2 g mit 20 g Jodwasserstoffsäure (D = 1,70) und etwas rotem Phosphor während 12 Stunden in einem Bombenrohr auf 200°, verdünnten hierauf mit Wasser, neutralisierten mit Natronlauge und extrahierten den Kohlenwasserstoff mit Äther. Die Ätherlösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure, hierauf mit etwas Natriumbisulfatlösung, schliesslich mit Wasser gewaschen und über Calciumchlorid, Carboraffin und einer Spur Natriumbisulfat getrocknet. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb der Kohlenwasserstoff zurück, der nach dem Trocknen bei 200° (20 mm) folgende Analysenwerte ergab:

5,055 mg Subst. gaben 15,845 mg CO₂ und 6,460 mg H₂O

C ₉₄ H ₁₉₀	Ber. C 85,48	H 14,5%
(1319,5)	Gef. „ 85,49	„ 14,3%

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Reduktionen mit Bleinatrium I

von Fr. Fichter und Israel Stein¹⁾.

(27. VIII. 31.)

1. Das Problem.

Julius Tafel erhielt bei der Elektrolyse von Lösungen organischer Sauerstoffverbindungen an Bleikathoden mit hoher Stromdichte und hoher Stromkonzentration ausserordentlich weitgehende Reduktionseffekte; so konnte er Acetessigester bis zu Butan²⁾ reduzieren. Berühmt geworden ist die Reduktion der Purine zu den Desoxy-purinen³⁾ und speziell die bisher rein chemisch nicht durchführbare Reduktion der Harnsäure⁴⁾ zum Puron



In einzelnen Fällen entstanden dabei neben den eigentlichen Reduktionsprodukten durch Beteiligung des Kathodenmetalls metallorganische Verbindungen. Von dieser Reaktionsgattung ist besonders bekannt und berüchtigt die Bildung von Blei-tetraisopropyl und von Blei-diisopropyl bei der elektrolytischen Reduktion des Acetons⁵⁾, denn bei diesem technisch wichtigen Prozess sind die „Bleiöle“ wegen ihrer Giftigkeit und wegen der hindernden Bedeckung der Kathoden gefürchtet⁶⁾.

Die elektrochemische Literatur betrachtet die von *Tafel* erzielten Reduktionen als spezifische Leistungen der von ihm verwandten, mit hoher Überspannung arbeitenden Kathoden aus Blei (oder aus Cadmium oder aus Quecksilber). Doch ist eine derartige Auffassung nicht aufrecht zu erhalten. Genau so, wie man die elektrochemischen Oxydationen an den mit Sauerstoffüberspannung arbeitenden Platinanoden rein chemisch nachzuahmen vermag mit Hilfe von Fluorgas⁷⁾,

¹⁾ Auszug aus dem II. Teil der Diss. *Israel Stein*, Basel 1931; I. Teil siehe *Helv.* **12**, 821 (1929).

²⁾ *B.* **42**, 2548 (1909).

³⁾ *Th. Baillie* und *J. Tafel*, *B.* **32**, 75, 3206 (1899); *J. Tafel*, *B.* **32**, 3194 (1899).

⁴⁾ *B.* **34**, 258, 1181 (1901).

⁵⁾ *J. Tafel*, *B.* **44**, 323 (1911); *J. Tafel* und *W. Schepss*, *Z. El. Ch.* **17**, 972 (1911).

⁶⁾ Eine Abhilfe gegen die Bedeckung der Kathoden wurde von den *Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.* gefunden, indem die Kathode oben im Gefäss hängt und auf ihrer Unterseite reduziert, D.R.P. 303 303 vom 20. III. 1917 und 310 023 vom 20. X. 1916.

⁷⁾ *Fr. Fichter* und Mitarbeiter, *Helv.* **3**, 818 (1920); **6**, 640 (1923); **9**, 467, 521, 602, 692, 1093 (1926); **10**, 549, 553, 559, 566 (1927); **12**, 214, 305, 573 (1929); **13**, 99, 378, 713, 1200 (1930); **14**, 862 (1931); *Soc.* **1928**, 1862.

dessen Potential mit + 2,8 Volt alle anderen Oxydationsmethoden in den Schatten stellt, genau so muss auch die Leistung der Bleikathoden chemisch nachzuahmen sein. Zu diesem Behuf sind *zwei* Vorbedingungen zu erfüllen: einerseits muss der Wasserstoff unter einem genügenden Potential¹⁾ geliefert werden, andererseits aber muss dieser Wasserstoff an einer Bleioberfläche zur Wirkung kommen. Denn das Blei übt nach *Bonhoeffer*²⁾ eine spezifische Hemmung auf die Rekombination der Wasserstoffatome zu Molekeln aus; bei der elektrolytischen Wasserstoffentwicklung tritt diese Hemmung als Überspannung in Erscheinung, aber die durch sie bedingte Steigerung der Reduktionswirkung muss sich auch ohne Elektrolyse an jeder wasserstoffentwickelnden Bleioberfläche einstellen.

Von diesen Überlegungen ausgehend, versuchten wir die Reduktion von Aceton mit Bleinatrium (in saurer Lösung), und richteten dabei unser Augenmerk besonders auf den Nachweis der von *Tafel* gewonnenen Bleialkyle, weil deren Bildung als eine spezifische Leistung der Bleikathode betrachtet werden kann, wobei sich freilich das Blei als Stoff durchaus chemisch beteiligt.

2. Experimentelle Anordnung.

Für die Darstellung von Bleinatrium benützten wir entweder reines Blei der *Schering-Kahlbaum A.-G.* „pro analysi“, oder das schon von *Tafel* empfohlene raffinierte Harzblei der *Lautenthaler Hütte*³⁾. Das Blei kam bei uns mit keinem edleren Metall in Berührung; es wurde in einem Magnesiumschiffchen mit der berechneten Menge von Natriummetall zusammengeschmolzen, in einer Atmosphäre von verdünntem Wasserstoff. Da Magnesiumschiffchen sehr zerbrechlich sind, verwandten wir später Porzellanschiffchen. Solche werden zwar oberflächlich angegriffen und ergeben zunächst ein weniger brauchbares Bleinatrium⁴⁾. Aber wenn man ein Schiffchen mehrere Male verwendet und es sozusagen mit Bleinatrium auswäscht, so unterscheidet sich das darin hergestellte Bleinatrium in seiner Wirksamkeit nicht mehr von dem im Magnesiumschiffchen gewonnenen. Wir arbeiteten mit verschiedenen Legierungen; eine solche mit 10% Natrium entspricht der Formel $PbNa$, eine solche mit 20% Natrium ungefähr der Formel $PbNa_2$ (ber. 18,19% Na) und eine solche mit 30% Natrium beinahe der Formel $PbNa_4$ (ber. 30,8% Na). Die an

¹⁾ Dazu genügt im Falle der Reduktion von Kaffein zu Desoxy-kaffein und von Theobromin zu Desoxy-theobromin schon ein guter Zinkstaub und Halogenwasserstoffsäure, *Fr. Fichter* und *Walter Kern*, *Helv.* **9**, 380 (1926).

²⁾ *Z. physikal. Ch.* **113**, 199 (1924).

³⁾ das uns durch die *Preuss. Bergwerks- und Hütten A. G.* in Goslar geliefert wurde.

⁴⁾ Wie wichtig auch bei diesen nicht-elektrochemischen Versuchen die Reinheit des Bleis ist, sieht man sofort, wenn man bei einem Reduktionsversuch etwas Kupfervitriol zugibt; dann entsteht keine Spur mehr von den Blei-isopropylverbindungen.

feuchter Luft rasch verderbenden Legierungen werden unmittelbar vor der Verwendung in der Achatreibschale gepulvert.

Der Apparat zu den Reduktionsversuchen besteht aus einem Kolben mit Gaseinleitungsrohr und Rückflusskühler und mit der Eintragvorrichtung für das Bleinatrium; der Kolben steht in einem Wasserbad und wird dort nach Bedarf erwärmt oder abgekühlt. Die zerkleinerte Legierung ist in einem schräg nach oben gerichteten Seitenrohr eines senkrechten Vorstosses, auf dem der Kühler sitzt, untergebracht; in der Achse des gegen unten verjüngten Seitenrohres steckt eine aus Glas gefertigte Schraube oder Schnecke, welche das Lumen bei der Ansatzstelle fast ganz erfüllt, und durch deren Drehung die Legierung in kleinen Anteilen herunterfällt. Das Gaseinleitungsrohr dient zur Aufrechterhaltung einer Wasserstoffatmosphäre, denn bei der grossen Empfindlichkeit, namentlich der ungesättigten Bleialkyle, muss die Luft während des Versuchs ausgeschlossen sein.

Die Temperatur bei den Reduktionen wurde auf 45° eingestellt, das ist nach *G. Renger*¹⁾ die optimale Temperatur. Als Versuchsdauer wählten wir meist 3 Stunden²⁾.

Zum Nachweis der Bildung von Bleialkylen wurde der Kolbeninhalt nach beendeter Einwirkung durch einen Glasfrittentiegel in einen *Claisen*'schen Destillierkolben filtriert, und nach Verdrängung der Luft durch Wasserstoff zunächst bei Atmosphärendruck, hierauf unter vermindertem Druck destilliert. Die im Vakuum oberhalb 90° siedenden³⁾ Anteile wurden in einem Kolben mit angescholzenem langen Kühlrohr durch Erwärmen mit konz. Salpetersäure oxydiert. Hierauf wurde der Säureüberschuss in der Schale verjagt, der oft etwas verkohlte Rückstand mit ganz verdünnter Salpetersäure aufgenommen und das Bleiion daraus mit Schwefelwasserstoff gefällt. Diese etwas rohe Analysenmethode⁴⁾ genügte für unsere orientierenden Versuche vollständig. Es sei noch betont, dass wir uns bemüht haben, jedes Experiment nach beendeter Reduktion so rasch wie möglich bis zu Ende durchzuführen, was bei der grossen Zersetzlichkeit namentlich der ungesättigten Bleialkyle unerlässlich erscheint.

3. Versuche mit Isopropylalkohol und mit Pinakon.

Für die Bildung von Blei-isopropyl-Verbindungen aus Aceton hat das Bleinatrium zwei Aufgaben zu erfüllen:

1. Reduktion des Acetons bis zur vollständigen Entfernung des Sauerstoffs;
2. Verbindung des Kohlenwasserstoffrestes mit dem Blei.

Um ihm einen Teil der Arbeit abzunehmen, liessen wir es auf Isopropylalkohol und auf Pinakon einwirken. Allerdings ist diese Überlegung insofern nicht stichhaltig, als nach *C. Schall* und

¹⁾ B. 44, 327 (1911).

²⁾ *E. I. Du Pont de Nemours & Co.*, A. P. 1 717 961 vom 17. X. 25; C. 1929, II. 2101.

³⁾ Blei-tetraisopropyl siedet nach *G. Grüttner* und *Erich Krause*, B. 50, 574 (1917), unter 14 mm bei 120° 0, unter 27 mm bei 133° 8.

⁴⁾ Vgl. *Polis*, B. 20, 718 (1887); *G. Grüttner* und *E. Krause*, B. 49, 1130 (1916); *G. Edgar* und *G. Calingaert*, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 1, 221 (1929).

W. Kirst¹⁾, auf Grund von Versuchen mit Menthon, bei den Elektroreduktionen nur dann Metallalkyle entstehen, wenn man von den Ketonen ausgeht, während die entsprechenden sekundären Alkohole unter denselben Bedingungen weder reduziert noch in Metallalkyle verwandelt werden; aus den Ketonen bilden sich nach *Schall* labile sauerstoffhaltige Radikale, die ihrerseits zur Addition von Metall befähigt sind, und darauf erst von Sauerstoff befreit werden.

a) überschüssiger, über Kalk entwässerter Isopropylalkohol gibt mit 11,5 g 20-proz. Bleinatrium eine lebhafte Wasserstoffentwicklung, und später bei der Destillation eine schwach gelb gefärbte, höher als Isopropylalkohol siedende Fraktion, die nach der Oxydation einen deutlichen Bleisulfidniederschlag lieferte.

b) Isopropylalkohol und Wasser erzeugte mit Bleinatrium weniger oder gar kein Bleisulfid.

c) Isopropylalkohol und soviel Schwefelsäure²⁾, dass nach beendeter Reduktion die Lösung schwach alkalisch wurde³⁾, ergab nichts.

d) 5 cm³ einer Lösung von Bromwasserstoffgas in Isopropylalkohol wurden mit 10 cm³ Isopropylalkohol verdünnt und unter Kühlung mit 11,5 g 20-proz. Bleinatrium reduziert. Nach Aufhören der stürmischen Wasserstoffentwicklung reagierte die Lösung schwach alkalisch; sie wurde 3 Stunden lang auf 45° erwärmt und hierauf wie oben aufgearbeitet. Es entstand beinahe 1 mg Bleisulfid (0,0008 g). Gegen diesen Versuch kann der Einwand erhoben werden, dass hier nicht der Isopropylalkohol als solcher reagierte, sondern dass beim Warmwerden der Lösung von Bromwasserstoff in Isopropylalkohol Isopropylbromid entstand, das seinerseits mit dem Bleinatrium ganz analog reagierte wie das von den Äthylhalogeniden aus der reichhaltigen Patentliteratur⁴⁾ bekannt ist.

e) 6 g Pinakon wurden durch Zugabe einiger Tropfen von Äther verflüssigt und unter Ausschluss von Feuchtigkeit und Luft mit 11,5 g 20-proz. Bleinatrium zur Reaktion gebracht. Das Ergebnis war eine ähnliche Ausbeute wie im Versuch d).

f) Ebenso positiv verlief ein Versuch, bei dem Pinakon in trockenem Benzol gelöst, dann mit Bromwasserstoffgas gesättigt und schliesslich mit Bleinatrium behandelt wurde. Vielleicht bildet sich hier als Zwischenprodukt das Tetramethyl-äthylendibromid (CH₃)₂CBr—CBr(CH₃)₂ von J. Thiele⁵⁾.

4. Versuche mit Aceton.

Auch abgesehen von der Hypothese von *Schall* und *Kirst* kann man sich vorstellen, dass bei der Verwendung von Aceton mehr Aus-

¹⁾ Z. El. Ch. **29**, 543 (1923).

²⁾ J. Tafel hat stets in saurer Lösung gearbeitet, mit 20-proz. Schwefelsäure.

³⁾ Weil die Bleialkyle gegen Alkalien beständiger sind als gegen Säuren.

⁴⁾ Z. B. *Standard Development Comp.*, New York, D. R. P. 428 637 vom 25. III. 1924, C. **1926**, II. 827; *E. I. Du Pont de Nemours & Co.*, A. P. 1 559 405 v. 5. X. 1922, C. **1926**, I. 1713; *General Motors Corporation* reduziert eine Mischung von Äthyljodid, Alkohol und Natriumhydroxyd elektrolytisch an Bleikathoden, A. P. 1 539 297 vom 2. VII. 23, C. **1925**, II. 760.

⁵⁾ B. **27**, 455 (1894).

sicht auf Erfolg besteht, als bei Verwendung von Isopropylalkohol, denn die an der Bleioberfläche entwickelte Reaktionswärme ist im ersteren Fall, bei Aufwendung von 3 Wasserstoffatomen zur Bildung von Isopropyl, sicher grösser als im zweiten Fall, bei Aufwand von nur einem Wasserstoffatom. In der Tat ergaben nun die Versuche mit Aceton viel regelmässiger und viel höhere Ausbeuten an Bleialkylen bzw. an Bleisulfid.

a) 10 cm³ über Calciumchlorid getrocknetes Aceton gaben, in einer Wasserstoffatmosphäre mit Bleinatrium behandelt und wie oben beschrieben aufgearbeitet, Bleisulfidniederschläge von etwa 0,8 mg. Zugabe von Wasser verschlechtert¹⁾, Sättigung des Acetons mit Bromwasserstoff verbessert die Ausbeute.

b) Alle bisherigen Erfahrungen sprechen dafür, dass die Reduktion am besten, wie die elektrochemische, in saurer Lösung verläuft; deshalb verwandten wir von nun an die von *Tafel* empfohlene Schwefelsäure, in ähnlicher Konzentration. 13 cm³ 25-proz. Schwefelsäure und 6 cm³ Aceton werden mit 20 g 10-proz. Bleinatrium (entsprechend 2 g Natrium²⁾) behandelt. Unter diesen Umständen beobachteten wir nun häufig eine vorübergehende Gelbfärbung der Lösung. Beim Einwerfen des Bleinatriums kann man bei scharfem Zusehen an den Körnchen der Legierung braune Tröpfchen wahrnehmen, welche durch den stürmisch entwickelten Wasserstoff emporgewirbelt werden. Diese Färbung ist dem Blei-diisopropyl eigen; um es besser vor Zersetzung zu schützen, gaben wir noch 10 cm³ Äther³⁾ hinzu. Es bilden sich dann zwei Flüssigkeitsschichten, die obere ist am Schluss des Versuchs gelb bis braun gefärbt, blasst aber zusehends ab. Bei dieser Versuchsanordnung wurden nun viel höhere Ausbeuten, z. B. 4,6 mg Bleisulfid erreicht. 4,6 mg Bleisulfid entsprechen 7,2 mg Blei-tetraisopropyl; das ist ja freilich noch eine bescheidene Menge. Doch verläuft die Darstellung von Blei-tetraisopropyl auch nach den sonst üblichen Methoden nicht besonders glatt, ein Parallelversuch mit Isopropylbromid und Bleinatrium in Anlehnung an das A. P. 1 717 961⁴⁾ ergab nur 9 mg Bleisulfid.

Zur Vervollständigung sei noch betont, dass wir bei den Versuchen mit Aceton, Bleinatrium und Schwefelsäure bei anderer Aufarbeitung Pinakonhydrat, Smp. 45° statt 46°, als normales Reduktionsprodukt des Acetons isolierten.

¹⁾ Trotz der Beständigkeit von Blei-tetraalkylen gegen Alkali bekamen wir beim Reduzieren in alkalischer Lösung nie auch nur eine Andeutung eines Erfolgs.

²⁾ Die Menge des Natriums und der Schwefelsäure sind so bemessen, dass die Lösung am Schluss alkalisch reagiert.

³⁾ Der von *W. N. Ipatiew, G. A. Rasuwajew und I. F. Bogdanoff*, B. **63**, 335 (1930), als Stabilisierungsmittel für Bleialkyle empfohlene Petroläther bewährte sich weniger.

⁴⁾ Vom 17. X. 1925, *E. I. Du Pont de Nemours & Co.*

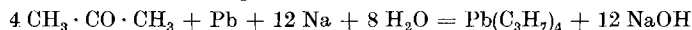
c) Bei einer mehr systematischen Durcharbeitung der Reaktion zur Ermittlung der besten Bedingungen variierten wir den Prozentgehalt des Bleinatriums von 7,5—30% Na, die Konzentration der Schwefelsäure von 12,8—50%, und das Volumenverhältnis von verdünnter Schwefelsäure und Aceton von 2:1 bis auf 2:4. Es gelang dabei, die Ausbeute bedeutend zu steigern; wir stellen hier in Tab. I einige gut gelungene Versuche zusammen. Die Versuchsdauer wurde kurz gewählt, um dem Zerfall der Blei-isopropyl-Verbindungen vorzubeugen; die Versuche wurden sofort nach dem Aufhören der stürmischen Wasserstoffentwicklung aufgearbeitet.

Tabelle I.

Versuchsnummer	Bleinatrium g	Schwefelsäure cm ³	Aceton cm ³	Bleisulfid mg
1	2 Na, 18 Pb (10%)	2 H ₂ SO ₄ , 24 H ₂ O	13	30,8
2	„	„	26	28,1
5	„	2 H ₂ SO ₄ , 11 H ₂ O	13	26,7
6	„	„	26	29,4
9	„	2 H ₂ SO ₄ , 3,7 H ₂ O	11,4	28,2
17	2 Na, 8 Pb (20%)	„	5,7	21,5
19	2 Na, 4 Pb (30%)	2 H ₂ SO ₄ , 24 H ₂ O	13	24,4

Eine klare Wegleitung für die günstigsten Mengen- und Konzentrationsverhältnisse liess sich so noch nicht finden. Die Versuche sind infolge der grossen Zersetzlichkeit der ungesättigten gefärbten Blei-isopropyle vielen Zufälligkeiten ausgesetzt und schwer reproduzierbar. Die Verwendung von Blei-Kalium an Stelle von Bleinatrium ergab in einem Versuch (4 g K, 16 g Pb, 2 cm³ H₂SO₄, 24 cm³ H₂O, 10,65 cm³ Aceton) 30,2 mg PbS, also gleichviel wie im Versuch 1, in anderen wieder weniger; eine Verbesserung gegenüber Bleinatrium liess sich nicht sicher feststellen.

Vergleicht man die erhaltene Maximalausbeute von 0,0308 g Bleisulfid entsprechend 0,0488 g Blei-tetraisopropyl¹⁾ mit der theoretischen, so könnten die angewandten 2 g Natrium nach der Gleichung



2,75 g Blei-tetraisopropyl liefern, die gefundene Menge beträgt nur 1,7% davon. Allein bei der elektrochemischen Reduktion sind die Ausbeuten auch nicht sehr viel höher. *Tafel* erhielt bei einer Stromstärke von 4 Amp. in der Stunde 0,5—1 g Öl; 4 Ampèrestunden entsprechen 3,43 g Natrium. Unser Versuch 1 würde mit 3,43 g Natrium 0,0836 g Blei-tetraisopropyl liefern, das ist ein Sechstel von 0,5 g, der unteren Grenze der *Tafel*'schen Ausbeute. Man darf nicht vergessen, dass die Bildung der Bleialkyle eine Nebenreaktion ist; die chemische Reduktionsmethode ist ausserdem im Nachteil gegenüber der elektrochemischen, weil bei der Einwirkung des Bleinatriums der Natrium-

¹⁾ Die Annahme, dass das Hauptprodukt das gesättigte Blei-tetraisopropyl sei, ist willkürlich.

gehalt und damit das Reduktionspotential fortwährend sinkt, während beim elektrochemischen Versuch die Stromdichte von Anfang bis zu Ende aufrecht erhalten wird.

5. Versuche über direkte Reduktion von Aceton mit Blei.

Pyrophores Blei, nach *van Rijn*¹⁾ durch Erhitzen von Bleitartrat im Wasserstoffstrom bei 290° dargestellt, wurde mit Isopropylalkohol bzw. mit Aceton in Glasröhren eingeschmolzen. Das Blei kam dabei aus der von Wasserstoff durchstrichenen, erkalteten Reduktionsröhre sofort unter den Flüssigkeitsspiegel. Die zugeschmolzene Röhre wurde in ein innen verbleites, verschraubbares Stahlrohr gelegt, das ebenfalls etwas Isopropylalkohol bzw. Aceton enthielt, so dass ausserhalb und innerhalb der Glasröhre derselbe Druck herrschte, und wurde hierauf 3 Stunden lang bis knapp unterhalb der kritischen Temperatur (Isopropylalkohol 234°, 6, Aceton 246°) erhitzt. Nach der Aufarbeitung wie oben erhielten wir aus dem Versuch mit Aceton 1,4 mg Bleisulfid, aus dem mit Isopropylalkohol 0,8 mg. Also ist in beiden Fällen die erwartete Bleialkylbildung eingetreten, aber die Ausbeute ist viel schlechter als bei der Reduktion mit Bleinatrium, und die Methode viel umständlicher.

6. Zusammenfassung.

Die Reduktion von Aceton in schwefelsaurer Lösung mit Legierungen von Natrium und reinem Blei liefert, ausser dem normalen Reduktionsprodukt Pinakon, kleine Mengen von flüchtigen organischen, gelb bis braun gefärbten, an der Luft rasch verblassenden, unbeständigen Blei-isopropyl-Verbindungen, ganz analog wie die elektrochemische Reduktion nach *J. Tafel* an Bleikathoden.

Basel, Anstalt für anorganische Chemie, August 1931.

Liste bibliographique des travaux de chimie faits en Suisse 1931.

Avril.

86. *Beutler (Werner)*. Zur Chemie und Morphologie der Tonerdehydrate. Diss. Bern (Prof. Kohlschütter).
87. *Bonifazi (G.)*. Analyses des eaux-de-vie par la méthode de distillation fractionnée. Lausanne. Lab. cantonal. — Mitt. **22**, 21.
88. *Bonifazi (G.) et Capt (E.)*. Méthode simplifiée de dosage du tanin dans le thé. Lausanne. Lab. cantonal. — Mitt. **22**, 39.
89. *Cimerman (Ch.) et Wenger (P.)*. Sur un procédé microchimique pour le dosage du glucose dans les solutions sucrées et dans l'urine. — Mikrochemie **9**, 205.
90. *Eder (R.) et Haas (W.)*. Über Vakuummikrosublimation synthetischer Arzneistoffe. Zürich. Pharmazeut. Inst. der T. H. — Mikrochemie **9**, 43.
91. *Feitknecht (W.)*. Über die Oxydation des Kupfers bei hoher Temperatur. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — Z. El. Ch. **36**, 16.

¹⁾ Chem. Weekblad **5**, 1 (1908).

gehalt und damit das Reduktionspotential fortwährend sinkt, während beim elektrochemischen Versuch die Stromdichte von Anfang bis zu Ende aufrecht erhalten wird.

5. Versuche über direkte Reduktion von Aceton mit Blei.

Pyrophores Blei, nach *van Rijn*¹⁾ durch Erhitzen von Bleitartrat im Wasserstoffstrom bei 290° dargestellt, wurde mit Isopropylalkohol bzw. mit Aceton in Glasröhren eingeschmolzen. Das Blei kam dabei aus der von Wasserstoff durchstrichenen, erkalteten Reduktionsröhre sofort unter den Flüssigkeitsspiegel. Die zugeschmolzene Röhre wurde in ein innen verbleites, verschraubbares Stahlrohr gelegt, das ebenfalls etwas Isopropylalkohol bzw. Aceton enthielt, so dass ausserhalb und innerhalb der Glasröhre derselbe Druck herrschte, und wurde hierauf 3 Stunden lang bis knapp unterhalb der kritischen Temperatur (Isopropylalkohol 234°, 6, Aceton 246°) erhitzt. Nach der Aufarbeitung wie oben erhielten wir aus dem Versuch mit Aceton 1,4 mg Bleisulfid, aus dem mit Isopropylalkohol 0,8 mg. Also ist in beiden Fällen die erwartete Bleialkylbildung eingetreten, aber die Ausbeute ist viel schlechter als bei der Reduktion mit Bleinatrium, und die Methode viel umständlicher.

6. Zusammenfassung.

Die Reduktion von Aceton in schwefelsaurer Lösung mit Legierungen von Natrium und reinem Blei liefert, ausser dem normalen Reduktionsprodukt Pinakon, kleine Mengen von flüchtigen organischen, gelb bis braun gefärbten, an der Luft rasch verblassenden, unbeständigen Blei-isopropyl-Verbindungen, ganz analog wie die elektrochemische Reduktion nach *J. Tafel* an Bleikathoden.

Basel, Anstalt für anorganische Chemie, August 1931.

Liste bibliographique des travaux de chimie faits en Suisse 1931.

Avril.

86. *Beutler (Werner)*. Zur Chemie und Morphologie der Tonerdehydrate. Diss. Bern (Prof. Kohlschütter).
87. *Bonifazi (G.)*. Analyses des eaux-de-vie par la méthode de distillation fractionnée. Lausanne. Lab. cantonal. — Mitt. **22**, 21.
88. *Bonifazi (G.) et Capt (E.)*. Méthode simplifiée de dosage du tanin dans le thé. Lausanne. Lab. cantonal. — Mitt. **22**, 39.
89. *Cimerman (Ch.) et Wenger (P.)*. Sur un procédé microchimique pour le dosage du glucose dans les solutions sucrées et dans l'urine. — Mikrochemie **9**, 205.
90. *Eder (R.) et Haas (W.)*. Über Vakuummikrosublimation synthetischer Arzneistoffe. Zürich. Pharmazeut. Inst. der T. H. — Mikrochemie **9**, 43.
91. *Feitknecht (W.)*. Über die Oxydation des Kupfers bei hoher Temperatur. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — Z. El. Ch. **36**, 16.

¹⁾ Chem. Weekblad **5**, 1 (1908).

92. *Fellenberg (Th. von)*. Versuche zum Ausbau der Trinkbranntweinanalyse. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **22**, 1.
93. *Fellenberg (Th. von)*. Milhzucker- und Rohrzuckerbestimmung auf titrimetrischem Wege. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **22**, 9.
94. *Frey (Hans H.)*. Zur Kenntnis des Karmins und der Neokarminsäure. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Fierz).
95. *Gisiger (Leo)*. Zur Kenntnis des Fluorions. Seine mikrochemische Bestimmung und seine Wirkung auf Pflanzen. Prom.-Arbeit T. H. Zürich.
96. *Haas (Willy)*. Krystalloptische Untersuchungen von Mikrosublimaten synthetischer Arzneistoffe. Zürich. Mineralog.-petrograph. Inst. der T. H. — Mikrochemie **9**, 83.
97. *Haenny (Charles)*. Recherches sur la réaction entre l'azote et le lithium. Sur une réaction photochimique entre le soufre et l'arsenic jaune. Thèse. Lausanne (Prof. Dutoit).
98. *Hauser (F.)*. Ein Beitrag zur Kenntnis der Anthraglukoside, speziell des Aloins und des Peristaltins. Zürich. Lab. der Neumünster-Apotheke. — Pharm. Acta Helv. **6**, 79.
99. *Herzfeld (E.)*. Über eine neue nephelometrische und tyndallmetrische Methode. Zürich. Univ.-Klinik, Med.-chem. Inst. der Univ. — Bioch. Z. **232**, 78.
100. *Herzfeld (E.)*. Über eine einfache colorimetrische p_H -Bestimmungsmethode. Zürich. Univ.-Klinik, Med.-chem. Inst. der Univ. — Bioch. Z. **232**, 72.
101. *Karrer (P.)*. Zur Konstitution des Lapinins. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — B. **64**, 942.
102. *Scherrer (P.)* und *Staub (H.)*. Röntgenographische Untersuchung des Koagulationsvorganges bei kolloidem Golde. Zürich. Physikal. Inst. der Univ. — Z. physikal. Ch. Abt. A. **154**, 309.
103. *Schwyzer (Julius)*. Die Fabrikation von Benzonaphthol und Salicylsäure-acetyl-p-amidophenylester. Zürich. — Pharmaz. Zeitung **76**, 186.
104. *Spoorenberg (Henri)*. Recherches sur les dérivés des aminométhyl-oxy-anthraquinones. Thèse. Fribourg (Prof. de Diesbach).
105. *Stettbacher (Alfred)*. Hochbrisanz-Studien. Dynamit und Penthrinit im plastischen und im gefrorenen Zustande. Zürich. — Zeitschr. ges. Schiess- und Sprengstoffwesen **26**, 8.
106. *Stettbacher (Alfred)*. Hochbrisanz-Studien. Penthrinit gegen Dynamit. Zürich. — Zeitschr. ges. Schiess- und Sprengstoffwesen **26**, 38.
107. *Suenderhauf (Hermann Erich)*. Studie über die Essigsäureabspaltung an sekundärer Acetylcellulose (Acetatseide). Versuche über eine asymmetrische Analyse von Azoxybenzol resp. dessen Carbonsäuren. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Jovanovits und Kuhn).
108. *Widmer (A.)*, *Braun (F.)* und *Kalberer (O. E.)*. Über das Verhalten der schwefligen Säure in Obst- und Traubensäften. Wädenswil. Schweiz. Versuchsanstalt. — Mitt. **22**, 42. A. P.

Erratum.

Helv. **14**, 616, Abhandlung *P. Karrer*, *A. Helfenstein*, *H. Wehrli*, *B. Pieper* und *R. Morf*, Zeile 11 von unten lies: „langwelliger“ statt „kurzwelliger“.

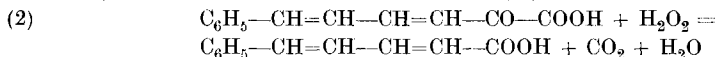
Zur Darstellung der Cinnamal-essigsäure

von E. Friedmann und H. Mai.

(11. IX. 31.)

Cinnamal-essigsäure wurde nach dem von *Riedel*¹⁾ modifizierten Verfahren von *Doebner*²⁾ durch Einwirkung von Zimtaldehyd auf Malonsäure in Pyridin dargestellt. Diese Methode liefert nur 40-proz. Ausbeuten. Da wir für physiologische Versuche grössere Mengen reiner Cinnamal-essigsäure brauchten, haben wir zur Darstellung der Cinnamal-essigsäure eine ausgiebigere Methode ausgearbeitet.

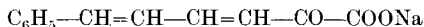
Wir kondensierten Zimtaldehyd mit Brenztraubensäure³⁾ durch wässerig-alkoholische Natronlauge und erhielten Cinnamal-brenztraubensäure als Natriumsalz in einer Ausbeute von 64% (1). Aus dieser stellten wir nach *Holleman*⁴⁾ durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd Cinnamal-essigsäure in einer Ausbeute von 90% dar (2).



Die erhaltene Säure war identisch mit der nach *Doebner* gewonnenen Cinnamal-essigsäure vom Smp. 165°.

Über die Fütterungsversuche, die wir mit der nach dem geschilderten Verfahren rein dargestellten Cinnamal-essigsäure ausgeführt haben, berichten wir in der Biochemischen Zeitschrift.

Cinnamal-brenztraubensaures Natrium.



20 g frisch im Vakuum destillierter Zimtaldehyd ($\frac{3}{20}$ Mol, ber. 19,8 g) werden mit 15 g frisch im Vakuum destillierter Brenztraubensäure ($\frac{3}{20}$ Mol, ber. 13,2 g) versetzt. Das Gemisch fliesst unter Eiskühlung und dauerndem Rühren in eine Lösung von 9 g Ätznatron ($\frac{4}{20}$ Mol, ber. 8 g) in 120 cm³ 50-proz. Äthylalkohol innerhalb 45 Minuten ein. Die ersten Tropfen bilden eine feine diffuse Suspension. Nach Ablauf weniger Minuten tritt ein gelber, krystallinischer Niederschlag auf, der sich langsam vermehrt. Hierbei wird die Flüssigkeit klar. Nach beendetem Zusatz wird 2—3 Stunden bei Zimmertemperatur weitergerührt. Die breiige, hellgelbe Reaktionsmasse wird

¹⁾ A. *Riedel*, A. **361**, 99 (1908).

²⁾ O. *Doebner*, B. **35**, 2137 (1902).

³⁾ E. *Erlenmeyer jun.*, B. **36**, 2527 (1903); *Marie Reimer*, Am. Soc. **53**, 3147 (1931); E. *Friedmann*, Helv. **14**, 783 (1931).

⁴⁾ A. F. *Holleman*, C. **1904**, II, 194.

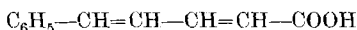
abgenutscht, scharf abgepresst, zuerst mit der Mutterlauge, darauf mit 96-proz. Alkohol ausgewaschen und in der Wärme im Vakuum über Calciumchlorid getrocknet. Ausbeute 21,6 g, entspr. 64% der Theorie.

Zur Reinigung wird das erhaltene cinnamal-brenztraubensaure Natrium wiederholt aus der 8-fachen Menge 50-proz. Alkohols umgelöst, aus dem es in Drusen von gelben Nadelchen krystallisiert.

Die Natriumbestimmung der bei 100—110° getrockneten Substanz ergab folgende Werte:

0,2026 g Subst.	gaben 0,0629 g Na ₂ SO ₄
0,1494 g Subst.	gaben 0,0460 g Na ₂ SO ₄
C ₁₂ H ₉ O ₃ Na	Ber. Na 10,26%
	Gef. „ 10,04; 9,97%

Cinnamal-essigsäure.



10 g zweimal umkrystallisiertes cinnamal-brenztraubensaures Natrium werden in 200 cm³ Wasser gelöst. Die Lösung wird in Eis eingekühlt und unter dauerndem Rühren innerhalb 5—10 Minuten mit 6 cm³ Perhydrol tropfenweise versetzt. Sie trübt sich sofort und scheidet unter Kohlendioxydabgabe einen weisslichen Niederschlag aus. Das Reaktionsgemisch wird unter Eiskühlung weiter gerührt, bis die Kohlendioxydentwicklung beendet ist. Dies ist nach ein bis zwei Stunden der Fall. Darauf wird mit 2-n. Schwefelsäure angesäuert, die ausgefällte, rein weisse Säure abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und im Vakuum über Calciumchlorid in der Wärme getrocknet. Ausbeute 7 g, entspr. 90% der Theorie.

Die Reinigung der Säure erfolgt durch Umlösen aus der 7- bis 8-fachen Menge Benzol, aus dem sie in farblosen Tafelchen krystallisiert. Bereits nach einmaligem Umkrystallisieren hat sie den Schmelzpunkt von 165,5°, der bei weiterem Umkrystallisieren konstant bleibt.

Zum Vergleich wurde Cinnamal-essigsäure nach dem Verfahren von *Doebner* dargestellt. Beide Säuren erwiesen sich als identisch. Dementsprechend zeigte die Mischschmelzprobe der durch Oxydation der Cinnamal-brenztraubensäure erhaltenen Cinnamal-essigsäure mit der nach *Doebner* dargestellten Säure keine Depression des Schmelzpunktes.

Die Prüfung der Reinheit der Cinnamal-essigsäure erfolgte durch Titration ihrer wässerig-alkoholischen Lösung mit 0,1-n. Natronlauge gegen Phenolphthalein.

0,2889 g Subst.	verbrauchten 16,8 cm ³ 0,1-n. Natronlauge statt 16,7 cm ³ ;
0,3004 g Subst.	verbrauchten 17,4 cm ³ 0,1-n. Natronlauge statt 17,3 cm ³ .

Basel, Physiologisch-chemische Anstalt der Universität.

Untersuchungen über Prinzipien der genetischen Stoffbildung VI

von V. Kohlschütter.

Über Kleinraumreaktionen.

Versuche mit Kupferverbindungen

bearbeitet von H. Nitschmann.

(14. IX. 31.)

Einleitung: Kleinkörper als Reaktionskleinräume.

1. In früheren Arbeiten wurde wiederholt darauf hingewiesen, dass die Natur bei der genetischen Stoffbildung sich vielfach der Unterteilung einer reagierenden Gesamtmasse zu kleinen Raumsystemen mit eigener Struktur und Dynamik als eines allgemeinen Arbeitsprinzips bedient. Dieses Prinzip, das am eindringlichsten im zellularen Aufbau und Chemismus organischer Bildungen veranschaulicht ist, sich aber ebenso bei zahlreichen mineralischen und künstlichen Erzeugnissen feststellen lässt, wird auf mannigfaltigste Weise verwirklicht. Unter anderem macht es sich darin geltend, dass feste Reaktionsprodukte häufig in Gestalt gleichmässig dimensionierter, äusserlich und innerlich charakteristisch geformter „Somatoide“ auftreten, die ihrerseits Einheiten für Aggregationen höherer Ordnung abgeben, wie sie auch als solche an chemischen Reaktionen teilnehmen können.

Dass bei der Bildung und Betätigung solcher Körper chemisch-physikalische und morphologische Faktoren in inniger funktioneller Abhängigkeit wirksam sind, ist an vielen Beispielen erwiesen worden. Man darf sie daher geradezu als „organisierte“ Gebilde ansprechen, und sie gewinnen noch an Interesse, weil sie nicht nur ihren körperlichen Ausmassen nach den konstituierenden Einheiten von Organismen nahestehen, sondern sich auch darin den Zellen vergleichen lassen, dass in Haufwerken von ihnen die chemischen Vorgänge, an denen sich ihr Material beteiligt, — wie bei Zellreaktionen — an bestimmte Raumteile des ganzen Systems gebunden sind und oft ganz im Raum der Teilkörper verlaufen.

Entstehung und Reaktionsweise von Somatoiden liefern daher Modelle für einen bezeichnenden Zug im biologischen Geschehen; die „Kleinraumreaktionen“ selbst aber heben sich begrifflich als eine besondere Kategorie ab, denn wenn sie auch formal den heterogenen Reaktionen zuzuordnen sind, so haben sie doch ihre Besonderheiten, und der Versuch, ihre Eigenart weiter herauszuarbeiten, erscheint im Hinblick auf mannigfache Probleme, die hier zusammenlaufen, gerechtfertigt.

2. Für eine Untersuchung in dieser Richtung werden nicht unbedingt Somatoide der geschilderten Art benötigt, sondern zunächst überhaupt nur „Kleinkörper“, deren Binnenbeschaffenheit Reaktionen in ihrem Innern ermöglicht. Da aber bei den in Betracht kommenden Dimensionen eine künstlich-mechanische Formung derartiger Reaktionsträger kaum mit genügender Zuverlässigkeit ausführbar ist, ist man auf Körper angewiesen, die bereits als abgegrenzte und spezifisch unterteilte Stoffhäufungen aus dem Bedingungskomplex ihres Entstehungsprozesses hervorgehen. Wird die gleiche Stoffart auf diese Weise in verschiedenartigen Körpern zusammengefasst, so hat man es mit Bildungsformen im vielfach gekennzeichneten Sinne zu tun, deren Unterschiede hier überwiegend in der Struktur der Kleinkörper liegen; die äussere Form der Körper ist von geringerem Belang, wenn ihre Dimensionen sich in gewissen Grenzen halten.

Für die Wahl der Grösse der Körperchen lassen sich folgende Gesichtspunkte aufstellen:

Solange man nicht mit Einzelkörpern arbeiten kann, sondern bei Versuchen eine Vielheit von ihnen als Präparat benutzen muss, kommt es darauf an, Stoffmassen mit möglichst gleichartigen und gleichgrossen Individuen zu haben. Herstellung und Beurteilung solcher Präparate aber begegnen Schwierigkeiten, sowohl wenn die Teilkörper zu gross, als auch wenn sie zu klein sind. In letzterem Falle wird obendrein das Verhältnis der äusseren Oberfläche zur Innenstruktur zu ungünstig, um die Wirkung beider zu unterscheiden, während es gerade auf die der letzteren ankommt. Man muss daher auf Produkte ausgehen, deren Teilchen nicht allzu nahe an den Grenzen der mikroskopischen Sichtbarkeit liegen, anderseits Grössen vermeiden, welche die Übersicht und gleichzeitige differenzierende Beobachtung erschweren, wie dies bei Objekten der Fall ist, die nur mit schwächeren Vergrösserungen als ganze erfassbar sind. Schliesslich legt auch der Gedanke an die biologischen Reaktionskleinräume nahe, sich an Körpergrössen zu halten, die den Zellen entsprechen und eben zugleich diejenigen sind, in denen sich erfahrungsgemäss somatoide Formen besonders typisch entwickeln.

3. Die Absicht, die wir verfolgten, stellte uns danach vor zwei Aufgaben:

Erstens mussten strukturierte Reaktionsträger geeigneter Grösse reproduzierbar erzeugt und definiert werden.

Zweitens war nach Reaktionen zu suchen, welche die Auswirkung der besonderen Beschaffenheit der Kleinkörper auf chemische Vorgänge und deren eventuelle Rückwirkung auf die Körper selbst zum Vorschein bringen konnten.

Hierbei war noch folgendes im Auge zu behalten: 1. Eine für die Zwecke der Untersuchung genügende Unterscheidung verschiedenartiger Kleinkörper ist nur durch die Betrachtung ihrer Genese möglich, die vielfach noch Aussagen über die Eigenart des Aufbaues der Körper gestattet, wo die chemisch und morphologisch analytische Charakterisierung gegebener Objekte versagt. 2. Für den genannten Zweck kommen nur Reaktionen in Betracht, die örtlich an das strukturierte Material gebunden sind und es in seiner Verteilung bestehen lassen; das aber können entweder solche sein, bei denen sich sein stofflicher Bestand — mit oder ohne Eingriff eines Agens von aussen her — verändert, oder katalytische, bei denen es nur als Substrat wirkt.

4. Wir haben die erste Aufgabe für einen konkreten Fall in der Weise zu lösen versucht, dass Kupferhydroxyd-Kleinkörper erzeugt wurden, indem feste Kupferverbindungen verschiedener Zusammensetzung und natürlicher Form topochemisch umgewandelt wurden. Die Ausgangssubstanzen waren teils gut ausgebildete kleine Krystalle, teils somatoide Bildungsformen. Bei ihrer Auswahl und Verwendung konnten wir zum Teil an frühere Versuche anknüpfen, zum Teil wurden neue Fälle durchgearbeitet.

Diese Arbeitsweise stützt sich auf zwei Erfahrungen, die schon an sich Bedeutung für das Verständnis natürlicher Prozesse haben: 1. die topochemische Umsetzung beschränkt den Vorgang im wesentlichen auf den Raum des Ausgangskörpers und prägt dem Produkt weitgehend konstant und differenziert eine spezifische innere Beschaffenheit auf; die Ortsgebundenheit des Vorgangs sichert gleichzeitig den Verlauf und das Ergebnis der chemischen Reaktion und die Erhaltung der Gesamtform. 2. In Gestalt von Somatoiden werden häufig morphologisch und chemisch unbeständige Systeme stabilisiert; sie stellen daher mitunter recht reaktionsfähige Körper dar, deren Verhältnisse sich in gewissem Grade, gemäss dem unter 1. genannten Prinzip, auch auf die topochemischen Umsetzungsprodukte übertragen.

Für den zweiten Teil der Aufgabe lassen sich am Beispiel des Kupfer(II)hydroxyd die beiden genannten topochemischen Reaktionsarten — Stoffumwandlungen und Katalysen — realisieren, wie schon früher ausführlich gezeigt wurde¹⁾. Wir haben uns hier für die Untersuchung einer katalytischen Reaktion entschieden, weil Kleinraumreaktionen dieser Art für Natur und Praxis besonderes Interesse besitzen und erwartet wurde, dass die Messung einer Reaktionsbeschleunigung auch feinere Unterschiede in der Be-

¹⁾ *Kohlschütter und Tüscher*, Z. anorg. Ch. **111**, 193 (1920); *Kohlschütter und Sedelinowich*, Z. Elektroch. **29**, 30 (1923).

schaffenheit der Träger offenbaren würde. Speziell wurde die Wasserstoffperoxydkatalyse gewählt, weil sie sich einfach und sicher verfolgen lässt, ausserdem für viele Vergleichsfälle gut studiert ist und zugleich durch ihren Mechanismus im Falle des Kupfer(II)hydroxyds, der ersichtlich auf der Bildung von Zwischenverbindungen beruht, eine Überleitung zu stofflichen Umwandlungsvorgängen des Reaktionsträgers herstellt.

I. Bildung von Kleinkörpern aus Kupferverbindungen.

Wir benutzten zur Umsetzung in Hydroxyd die folgenden Kupferverbindungen in sorgfältigst hergestellten Präparaten: 1. Schönit, 2. basisches Nitrat, 3. basisches Carbonat (Malachit), 4. Oxalat.

Material 1. und 2. waren gut ausgebildete Krystalle, 3. und 4. Gebilde, die wir zu den Somatoiden rechnen. In den Umsetzungsprodukten blieb die äussere Form der Ausgangssubstanzen im wesentlichen erhalten, über ihre innere Beschaffenheit lassen sich Aussagen teils auf Grund objektiver Beobachtungen an den Kupfer(II)hydroxyd-Körpern selbst, teils auf Grund der Erfahrungen über die topochemische Reaktionsweise machen. Letzteres setzt aber speziell bei den somatoiden Ausgangskörpern eine Kenntnis ihres Aufbaus voraus. Da dies für das Oxalat nicht erfüllt war, gerade dieser Fall aber aus verschiedenen Gründen interessant schien, haben wir die Oxalatbildung näher untersucht und behandeln sie hier ausführlicher an erster Stelle.

A. Abscheidungsformen von Kupferoxalat.

1. Fällung äquivalenter Cu^{++} - und Ox^{--} -Lösungen. — Einfluss von Temperatur und Konzentration.

Die Darstellung von Kupfer(II)oxalat (CuOx) wurde von *Seubert* und *Rauter*¹⁾ beschrieben. Sie fällten es aus Sulfatlösung mit Natriumoxalat und reinigten es, da es sich seiner pulverigen Beschaffenheit wegen nur schwierig auswaschen liess, durch Auflösen in Ammoniak und Eingiessen dieser Lösung in verdünnte Essigsäure. Es stellte dann nach dem Trocknen „ein hellblaues, auch unter dem Mikroskop amorph erscheinendes, unfühbares Pulver dar“. Nach *Abegg* und *Schäfer*²⁾ ist das Ionenprodukt $2,8 \times 10^{-8}$ (25°); Kupfer(II)sulfatlösungen werden daher auch durch Oxalsäure praktisch vollständig gefällt, doch entstehen bei Konzentrationen über 0,05-n. und gewöhnlicher Temperatur ebenfalls nur milchige, schlecht filtrierbare Niederschläge. Wir haben deswegen die Niederschlagsform

¹⁾ B. 25, 2831 (1892).

²⁾ Z. anorg. Ch. 45, 293 (1905).

durch Änderung der Temperatur und Konzentration abzuwandeln gesucht. Das Ergebnis ist in dem Schema Fig. 1 zu überblicken.

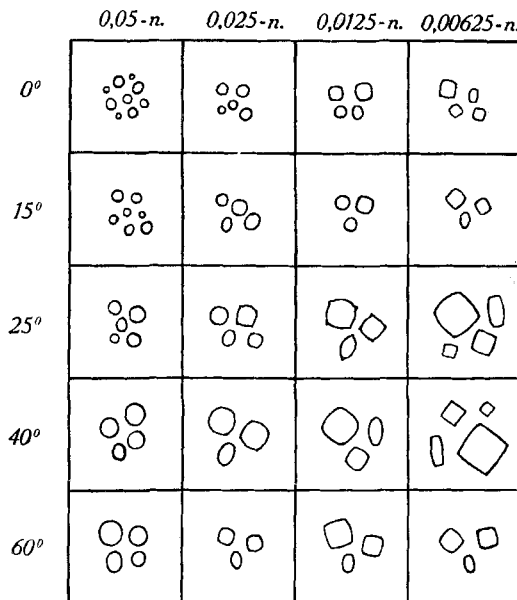


Fig. 1.

In 0,05-n. und 0,025-n. Lösung tritt die Abscheidung nach wenigen Augenblicken, bei grösserer Verdünnung nach mehreren Minuten auf; die Farbe der Niederschläge ist bläulichgrün, nach *Ostwald's* Farbkörper 71e a.

Bei der Konzentration 0,05-n. werden ausschliesslich linsenförmige Körperchen erhalten, deren Grösse mit steigender Temperatur zunimmt; ihre Gestalt ist besonders bei Einbettung in Glyceringelatine, wo sie in flacher Lage als Scheiben, in seitlicher eiförmig erscheinen, gut zu beobachten. Sie sind zwischen + Nicols in der Aufsicht durch Aggregatpolarisation in allen Lagen hell, von der Seite gesehen viermal hell und dunkel.

Die Grösse ist von einem Fällungsversuch zum anderen nicht leicht genau zu reproduzieren, da sie z. B. auch von der Bewegung der Flüssigkeit abhängt, im gleichen Präparat aber meist auffallend einheitlich. Mit zunehmender Temperatur und sinkender Konzentration des Fällungsgemisches gehen, wie das Schema zeigt, die runden Formen mehr und mehr in viereckige über, indem zugleich die Körper immer flacher werden, doch sind auch im äussersten Falle die Kanten noch gerundet, die Flächen gewölbt, das optische Verhalten grundsätzlich unverändert (Phot. 1 bis 4, Tafel I)¹⁾.

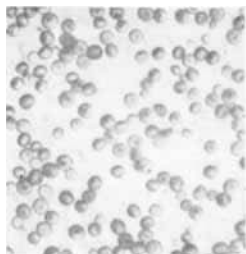
Als Übergangsformen wurden sehr merkwürdige Gebilde beobachtet, bei denen aus den runden Körpern vier diametral gegenüberliegende Spitzen heraustreten (Phot. 5).

2. Diachrone Bildung.

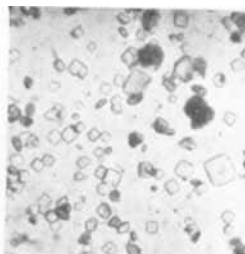
Eine Verlangsamung der Abscheidung durch Benutzung des Prinzips der „Diachronie“, der allmählichen Nachlieferung eines

¹⁾ Phot. 1 bis 9 sind an Präparaten unter Wasser aufgenommen, mit Ausnahme von 3, das denselben Körper wie 4 im trockenen Zustande darstellt. — Die Umstände für die übrigen Aufnahmen ergeben sich aus dem Text.

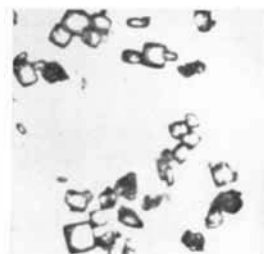
Tafel I.



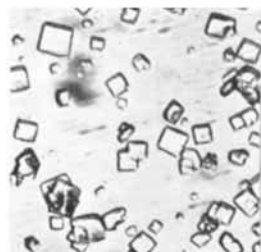
1 × ca. 300



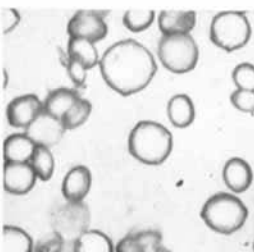
2 × ca. 300



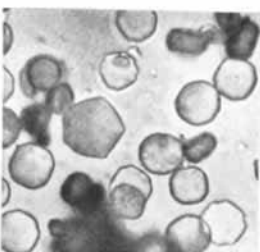
3 × 370



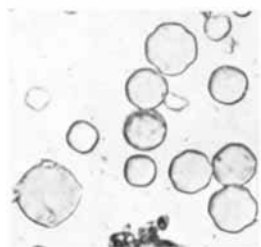
4 × 370



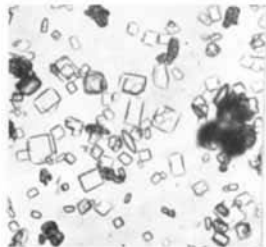
5 × 600



6 × 600



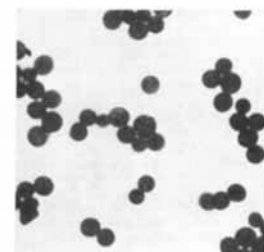
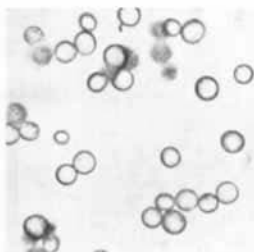
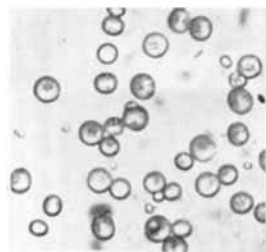
7 × 600



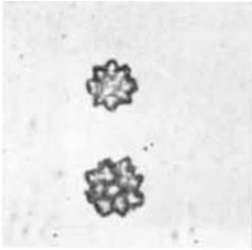
8 × 450



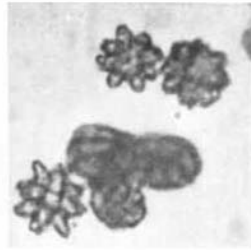
9 × 600



Tafel II.



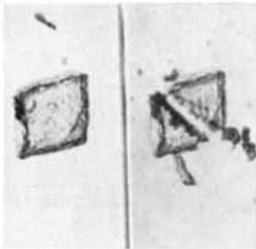
13 $\times 850$



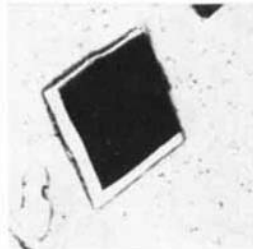
14 $\times 1000$



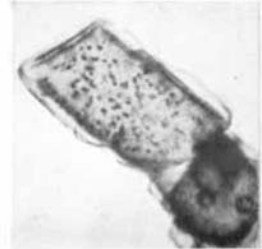
15 $\times 350$



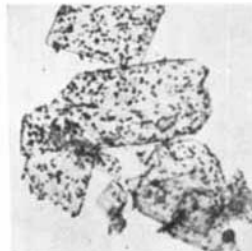
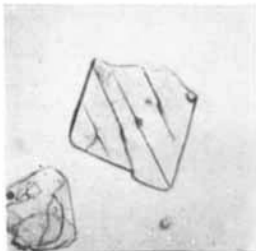
16 $\times 70$



17 $\times 12$



18 $\times 130$



Reaktionspartners in kleiner Konzentration, gab meist wenig einheitliche Präparate in bezug auf Grösse und Form der Einzelkörper, aber für die Beurteilung von deren Natur recht lehrreiche Objekte, die zugleich die Mannigfaltigkeit der Variationsmöglichkeiten zeigten.

Die Diachronie der Bildung wurde auf zwei Wegen zu erreichen gesucht: 1. durch Diffusionsvermischung der übereinander geschichteten Reaktionsflüssigkeiten, 2. durch langsames Zutropfen des einen Reagens zu der gerührten Lösung des anderen.

Bei dem ersten Verfahren setzten sich die Körper, sobald sie eine gewisse Grösse erreicht hatten, am Boden ab und konnten dort durch vorsichtiges Herauspipettieren entnommen werden. Bei Verwendung von 0.1-n. Lösungen wurden, ausser wenigen gleichmässig runden, sehr viele abgerundete achteckige Körper erhalten, die meist ziemlich symmetrisch, aber nicht ganz gleichartig gestaltet waren und auf je vier gegenüberliegenden Seiten oft eigenartige Einschnürungen aufwiesen. (Phot. 6, 7.) Daneben fanden sich grosse kissenartige Gebilde mit vier Ecken, an denen mitunter ein strahliges Gefüge ohne weiteres ins Auge fiel, vereinzelt auch fünfeckige Formen, die zeigen, dass man es in den eckigen Körpern nicht mit regelrechten Krystallen zu tun hat. Bei grösserer Verdünnung überwogen die „Kissen“, die häufig an den Ecken noch kleine zipfelförmige Ansätze zeigten. Ferner wurden faserige Büschel beobachtet, die offensichtlich Sektoren von grossen zerfallenen Rundkörpern waren.

Liess man entsprechend dem zweitgenannten Verfahren Ox⁺⁺- zu Cu⁺⁺-Lösung (0,0125-n.) unter Rührung tropfen, so wurden bei 17° sehr kleine viereckige Körperchen, bei 50° scharfe flache Vierecke, durchscheinend, mit schwacher Polarisation, aber immer noch rundlich, gebildet; bei 70° traten ausserdem noch grosse Kugeln auf, deren Umrisse sich in der Flüssigkeit nur unscharf abhoben und die selbst wasserklar erschienen.

3. Verzögerung der Fällung durch Zusätze.

Auf die Abscheidungsform war ein Überschuss des einen oder anderen Reagens ohne wesentlichen Einfluss. Zugabe verdünnter Schwefelsäure verzögerte die Fällung (in 0,05-n. Lösung bei 20°) ohne sie zu verändern, in für Natriumchlorid halbgesättigter Flüssigkeit traten kleinere, schon zu eckigen Formen tendierende Körper, auffallend gelartig durchscheinend auf; nachträglich in konz. Natriumchloridlösung gebrachte runde Körper veränderten sich nicht.

Weinsäurezusatz verlangsamte die Abscheidung bei 20° und lieferte bei 0,05-n. grosse Rundkörper mit angedeuteter radialer Struktur, bei 0,00625-n. sehr regelmässige, aber kleine viereckige Körper. Die grössten, zugleich gleichartigen sphärischen Gebilde ($< 20 \mu$) wurden mit 0,05-n. Cu⁺⁺ und Ox⁺⁺ bei ebenfalls 0,05-n. Weinsäurezusatz erhalten. Dieses Mischungsverhältnis wurde daher später für die Darstellung der zu topochemischen Umsetzungen bestimmten Körper benutzt, da sich der so erhaltene Niederschlag besonders auch gut filtrieren lässt.

Neuerdings hat *Fischbeck*¹⁾ ein Verfahren für die Herstellung von filtrierbarem CuOx angegeben, dessen Produkt wir mit unseren sonstigen Präparaten verglichen haben.

Zu einer Lösung von Kupfer(II)sulfat in halbkonzentrierter Schwefelsäure liessen wir nach Vorschrift bei 100° warme Oxalsäurelösung (n.) vorsichtig zulaufen und filtrierten, nachdem die Fällung eine Stunde bei dieser Temperatur gestanden hatte.

Das Präparat (Phot. 8) bestand aus kleinen quadratischen und rechteckigen Tafelchen, die beide zwischen + Nicols schwach aufhellten, sodass diese nicht die Seitenansich-

¹⁾ Z. anorg. Ch. **182**, 228 (1929).

ten jener waren. Letztere boten sich aber in abgestumpften Spindelformen dar, welche sehr schön die sonst bei den runden oder eckigen gewölbten Körperchen in seitlicher Lage beobachtete viermalige Auslöschung zeigten.

Die so feststellbare eigentliche Ausbildungsform der Individuen beweist, dass auch in diesem Produkt keine regelrecht entwickelten Kryställchen vorlagen, worauf in Abschnitt 5 zurückzukommen ist.

4. Analytisches.

Seubert und *Rauter* (b. c.) fanden für das über Schwefelsäure getrocknete Kupferoxalat ziemlich genau den Gehalt von 0,5 Mol. Wasser; das nur lufttrockene Salz enthielt etwas mehr, das bis 100° erhitze etwas weniger.

Wir analysierten folgende über Calciumchlorid getrocknete Präparate, indem Kupfer durch Verglühen zu CuO , Oxalation titrimetrisch, Wasser aus der Differenz bestimmt wurden:

I. Runde Somatoide, bei 25° in 0,05-n. Lösung erzeugt (Phot. 1): Cu 39,25, C_2O_4 54,49, H_2O 6,26%, entsprechend $\text{CuC}_2\text{O}_4 + 0,56 \text{ H}_2\text{O}$.

II. Ausgeprägt viereckige Körper, bei 40° in 0,00625-n. Lösung erzeugt (Phot. 2):

Cu 39,11, C_2O_4 56,14, H_2O 4,75%, entsprechend $\text{CuC}_2\text{O}_4 + 0,32 \text{ H}_2\text{O}$.

III. Fällung aus 0,2-n. Lösung, durch Zentrifugieren getrennt und ausgewaschen, unfühbares Pulver ohne erkennbare Formen:

Cu 35,92%, entsprechend $\text{CuC}_2\text{O}_4 + 1,41 \text{ H}_2\text{O}$.

IV. Krystalliner Niederschlag aus halbkonzentrierter Schwefelsäure bei 100° gewonnen (Phot. 8):

Cu 39,18%, entsprechend $\text{CuC}_2\text{O}_4 + 0,59 \text{ H}_2\text{O}$.

Der Wassergehalt scheint demnach nicht ganz definiert zu sein, so dass einheitliche Krystalle möglicherweise wasserfrei sind.

Von den gleichen Präparaten wurden Röntgenaufnahmen gemacht. Die Debyogramme enthalten relativ wenige scharfe Linien und waren bei allen Präparaten vollständig gleich, auch in der Intensität (Fig. 2).

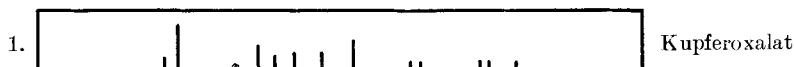


Fig. 2.

5. Natur der Oxalatkörper.

Über das Wesen der beschriebenen Abscheidungsformen von CuOx lässt sich an Hand der vorstehenden Angaben bei Heranziehung einiger ergänzender Feststellungen ein Urteil gewinnen.

a) Für die runden, linsenförmigen Körper scheint schon der unmittelbare Anblick zu beweisen, dass sie aus primär gebildeten Geltropfen entstanden sind, obwohl sie in diesem Zustand nicht erfasst werden konnten. Dass die Körper, wenn sie zur Untersuchung kommen, keine eigentlichen Tropfen mehr sind, lehren die mechanischen und optischen Eigenschaften sowie das scharfe Rönt-

gendiagramm, das völlig identisch mit demjenigen äusserlich krystalliner Formen gefunden wurde. Offenbar verfestigen sich die Tropfen durch mikrokristalline Erstarrung, die sich in Aggregatpolarisation ausdrückt, sehr rasch; aber das geschieht doch schon in der Art, dass unter dem Einfluss der Oberflächenspannung zugleich eine gewisse Ordnung von aussen nach innen vorschreitet. Infolgedessen lässt sich an grösseren Rundkörpern eine radiale Struktur bisweilen direkt beobachten. Auch wo das nicht der Fall ist, splintern die Körper bei leichtem Druck vornehmlich vom Zentrum aus. „Tropfen“, die zu gross waren, als dass die Oberflächenspannung sie noch zusammenhalten konnte, zerfallen offenbar von vornherein zu büschelförmigen Sektoren.

Das Zentrum der Rundkörper hebt sich, besonders in den bei höherer Temperatur erzeugten Gebilden, häufig als ein sichtbarer Punkt ab. Dieser Kern wird von geringen Mengen bei der Krystallisation nicht eingliederungsfähigen Materials — vielleicht hydrolytisch gebildetem Hydroxyd nebst daraus entstandenem Oxyd — gebildet, das nach der Mitte zusammengeschoben ist. Dafür, dass dem so ist und daher der Ordnungsvorgang wirklich von aussen nach innen, nicht umgekehrt, verläuft, spricht die Beobachtung, dass der Kern sich in völlig unstrukturierten Körpern nachträglich künstlich erzeugen lässt, wenn man sie längere Zeit unter Wasser erwärmt¹⁾.

b) Ob die ausgesprochen viereckigen Formen auch aus ursprünglichen Geltropfen hervorgehen können, ist nicht mit Sicherheit zu sagen. Jedenfalls liess sich nie beobachten, dass die runden Körper, einmal entstanden, nachträglich in kantige übergehen, während Gebilde mit anscheinend beginnender Kantenbildung häufig von Anfang an vorhanden sind. Andererseits liegen in Formen, die schon ganz den Eindruck von Krystallen machen, sicherlich keine regelrechten Einkrystalle vor, wenn auch die verfolgbare Reihe dem Idealkrystall zuzustreben scheint. Mit zunehmender Schärfe der Kanten und Winkel werden zwar die Körper tafeliger und nimmt die Aggregatpolarisation ab. Aber selbst die aus starker Schwefelsäure erhaltenen relativ grossen und scheinbar guten Krystalle gaben noch, auch wenn das Präparat nicht verrießen wurde, scharfe mit hochdispersem Material übereinstimmende Debyeogramme ohne jede Andeutung von Laue-punkten, wie sie bei den vorliegenden Dimensionen der Teilchen zu erwarten gewesen wären. —

c) Dass geordnete Materialangliederung für CuOx bei diachroner Lieferung möglich ist, liessen zwei Versuche erkennen, bei denen 1. die Niederschlagsbildung unmittelbar mikrosko-

¹⁾ Sie zeigen dann merkwürdigerweise auch nach dem Abkühlen lebhaft *Brown'sche* Bewegung, die sie vorher nicht hatten.

pisch verfolgt, 2. eine Impfung des Reaktionsgemisches vorgenommen wurde.

In einem verdünnten Gemisch (0,00625) trat nach 15' eine Trübung durch winzige, runde Teilchen auf, die keine Polarisation zeigten und wohl wirkliche Geltröpfchen waren. Sie verschwanden aber allmählich wieder und machten (nach 30') ebenfalls sehr kleinen, scharfwinkligen Körpern Platz, die allmählich wuchsen und nach einigen Stunden ihre endgültige Grösse ($\sim 10 \mu$) erreichten.

Sodann wurden vor dem Vermischen (zu 0,05-n. Lösung) grössere viereckige Körper als Keime eingetragen. Es entstanden die normalen Linsen und langsam vergrösserten sich ausserdem die Impfkörper, indem sie, sich selbst geometrisch ähnlich, weiter wuchsen. Die neue Substanz umhüllte die Körper nicht in einer abrundenden Schicht, sondern gliederte sich orientiert an, denn Rand und Kern verhielten sich im polarisierten Licht völlig gleich. (Phot. 9 zeigt den Effekt, wobei besonders zu beachten ist, dass Bruchstellen im Impfkörper im aufgelagerten Material erkennbar bleiben). — Wurde derselbe Versuch mit klaren runden Körpern ausgeführt, so wurde die neu gebildete Substanz teilweise von diesen aufgenommen. Es entstanden grosse Kugeln bzw. Linsen, die durch ihr trübes Aussehen auffielen, aber Kern und Schale nicht unterscheiden liessen. —

d) Die Gesamtheit der Beobachtungen weist darauf hin, dass man es in den Teilkörpern der CuOx-Niederschläge mit innerlich uneinheitlichen, aber geregelt strukturierten Gebilden, d. h. eben mit Somatoiden, zu tun hat.

Die beobachteten Formen lassen sich zwischen zwei extreme Arten der Stoffaggregation — Geltröpfen und Einkrystalle — als verschiedene Stufen einreihen, aber die typischen Körper repräsentieren nicht aufeinanderfolgende Stadien einer fortlaufenden Entwicklung, sondern gehen in ihrer individuellen Beschaffenheit unmittelbar aus ihrem Bildungsprozess hervor. Sie kommen zustande durch die Konkurrenz zweier Tendenzen, die, allgemein ausgedrückt, als Häufung und Ordnung auseinandergehalten werden können. Genauer bezeichnet sind sie Produkte eines Wechselspiels zwischen dem Formungsvermögen kleiner beweglicher Massen und der Krystallisationsfähigkeit der ihnen zugrunde liegenden Substanz. Das Ordnungsvermögen von CuOx ist — nach der Beschaffenheit der Fällungen bei etwas konzentrierterer Lösung zu urteilen — nicht eben gross; es hat sich daher vom Augenblick der Entstehung der Verbindung an mit den Grenzflächenkräften und dem Binnendruck der hochdispersen Stoffhäufungen, zu deren Bildung die Schwerlöslichkeit des Reaktionsproduktes Anlass gibt, auseinanderzusetzen.

Das Auftreten tropfenförmiger Körper bedeutet einen Unterteilungs- und Abgrenzungsvorgang in der Gesamtmasse der Abscheidung, der um so mehr Material zusammenfassen kann, je mehr Zeit ihm gelassen ist. Je geringer die Ionenkonzentration im Fällungsgemisch und je höher die Temperatur ist, je langsamer infolgedessen die Niederschlagsbildung erfolgt, desto grösser und gleichmässiger fallen die Rundkörper aus; desto mehr ist aber auch der von der Stoffart abhängigen Ordnungstendenz Gelegenheit gegeben, sich schon an dem Abgrenzungsvorgang zu beteiligen.

Auch die Tropfenformung beruht daher wohl bereits auf einem von der chemischen Natur der Substanz mitbedingten Ordnungsvorgang. Denn versucht man, sie sich genauer vorzustellen, so wird man anzunehmen haben, dass in einer flockenartigen Häufung geordnete Angliederung von Teilchen stattfindet und zugleich der Binnendruck wirksam wird, wobei das Verhältnis beider aus der Grösse der primären Teilchen resultieren mag. Dass hierbei gleichzeitig wechselnde Mengen Wasser in den Verband des Körpers eingehen, erscheint dann selbstverständlich.

Beide Momente führen gemeinsam auch zur Innenordnung des Körpers weiter: solange die Massenkkräfte überwiegen, bilden sich sphärolitische Körper mit zentralstrahligen Fäden und Bündeln heraus; wenn die krystalline Ordnungstendenz vorzuwalten beginnt, symmetrisch gebuckelte Rundkörper und „Kissen“, indem der Stoff sich in der Richtung der Gittergeraden des möglichen Krystalls zu orientieren sucht.

In beiden Fällen hat man es jedoch zunächst nur mit vorbereitenden Schritten zur Bildung sei es eines regelmässigen Krystallaggregates sei es eines einheitlichen Gittergefüges zu tun. In den Rundkörpern ist wohl mitunter die radiale Struktur sichtbar angedeutet, und die allgemeine Orientierung in zentraler Richtung kommt durch die Rekristallisation beim Erwärmen, die zur Ausscheidung von Zwischensubstanz im Zentrum führt, zum Vorschein; aber sie zeigen noch nicht die straffe Anordnung von Krystallnadeln, die sich z. B. in einem Polarisationskreuz verrät, wie man dies etwa bei den später zu besprechenden Malachitkörperchen beobachtet. Bei den scheinbar regelmässigen Krystallen dagegen äussert sich die Uneinheitlichkeit des Gefüges, ausser im optischen und röntgenographischen Verhalten, in der Art des Zerfalls, den sie bei der Umsetzung erleiden (s. u.).

Die beobachteten CuOx-Kleinkörper werden somit als eine Übergangsreihe zwischen Tropfen und Idealkrystallen verständlich, doch sei nochmals betont, dass man sich ihre Herausbildung nicht in der Art vorzustellen hat, dass die Zusammenfassung und Abgrenzung einer kleinen Stoffmasse ein Vorgang für sich, die

Ordnung in dem so geschaffenen Raum wiederum ein solcher für sich ist, sondern beides spielt sich von vornherein als kombinierter Prozess, der zu den Individualgestalten führt, ab. In letzteren kann dann u. U. nur eine Vervollständigung der Gliederung durch nachträgliche Massnahmen als Reaktion im Kleinraum herbeigeführt werden.

e) Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass die Verfolgung der Genese Grösse, Aussenform und Innenbeschaffenheit der Körper in Zusammenhang setzt. Sie sind aufzufassen als Gebilde, die sich durch die eigene Dynamik kleiner Stoffmassen abgrenzen, verfestigen und gestalten, indem die krystallochemischen Kräfte der Stoffart in Verbindung treten mit den Kräften beweglicher Substanzanhäufungen.

Die alleinige Wirkung der einen würde zum idealen Einkrystall, die überwiegende der anderen zum elastischen Geltropfen führen. Beides ist in den beobachteten Objekten nicht bis zu den Extremen verwirklicht: Die „Tropfen“ treten höchstens als erstarrte Aggregate kleinster ungeordneter Kryställchen in die Erscheinung, die „Krystalle“ haben noch kein durchlaufendes Gittergefüge. Zwischen diesen Grenzfällen liegen Körper, deren äussere Formen sich dem einen oder anderen in verschiedenem Grade nähern. Ihre innere Gliederung entspricht einerseits mehr oder weniger geregelten krystallinen Aggregaten, oder andererseits einer nach den krystallographischen Richtungen eines Einkrystalls vorbereiteten Verteilung des Materials.

Die Bedingungen für das Auftreten der verschiedenen Kleinkörpertypen sind verhältnismässig weit auseinander gerückt. Hierdurch unterscheidet sich der Fall des CuOx von anderen Fällen wie etwa dem der Bildungsformen von Calciumoxalat, der in der ersten Abhandlung dieser Serie beschrieben ist¹⁾.

Dort war charakteristisch, dass sich fast immer gleichzeitig ein bestimmter „Formenkreis“ von verschiedenen Krystallarten, Soma-toiden, Aggregaten, der als die eigentliche Bildungsform erschien, ausbildet, weil Gitterordnungen von verschiedener Stabilität unter Bedingungen, die nahe beieinander liegen, entstehen und sich umwandeln können. Bei CuOx haben wir keine Andeutungen für die Existenz instabiler krystalliner Vorformen gefunden.

Das Beispiel führt vielmehr Grundlagen der Körpergestaltung vor, die ähnlich bisher wohl nur bei der Bildung von Poly-oxy-methylen-Niederschlägen beobachtet wurden²⁾, wo sie vielleicht sogar noch besser ausgeprägt sind. Gerade dadurch, dass die hier in einem speziellen Zusammenhang durchgeführte Untersuchung ana-

¹⁾ Helv. **13**, 929 (1930).

²⁾ H. W. Kohlschütter, A. **484**, 155 (1930).

loge Erscheinungen kennen gelehrt hat, wie sie dort unter ganz anderen chemischen Voraussetzungen zustande kommen, wird das Bild allgemeiner Prinzipien der Stoff-Formung in einem wichtigen Stück erweitert. Die entwickelten Vorstellungen von der Natur und Struktur der CuOx-Körper aber finden im folgenden Abschnitt eine weitere Bestätigung und Ergänzung.

B. Umwandlung von Kupferoxalat in Hydroxyd.

1. Einwirkung von Natronlauge.

Die runden Somatoide mittlerer Grösse setzen sich in 2-n. NaOH rasch unter Farbänderung von Grün nach Blau bei vollkommener Erhaltung der Form um; die Lauge färbt sich dabei schwach blau. Die neuen Körper sind meist leicht getrübt, ihre Oberfläche erscheint bisweilen genarbt; in der Flachlage besteht lebhaft Aggregatpolarisation, die viermalige Aufhellung in der Seitenlage ist noch erkennbar, aber weniger deutlich. Vorher etwa sichtbare Andeutungen einer Struktur pflegen zu verschwinden; sehr grosse Rundkörper neigen dazu, sich radial aufzuteilen.

Die Photos 10 und 11 zeigen an einem Oxalatpräparat und dem daraus entstandenen Hydroxyd bei gleicher Vergrösserung sehr schön die Formerhaltung der Körper mit ihrer scharfen Abgrenzung und zugleich nur mässigen Verringerung der Grösse. Photo 12 gibt eine Vorstellung von der Kontraktion beim Übergang in Oxyd (bei 300°), bei welchem die Form ebenfalls bestehen bleibt.

Das Hydroxyd wandelt sich (im Gegensatz zu gefällten Gelen) in langer Zeit weder trocken noch unter Wasser oder Natronlauge in Oxyd um; geschieht dies schliesslich doch, so schreitet die Reaktion von innen nach aussen vor¹⁾.

Die viereckigen Formen bleiben bei der Umsetzung nicht als ganze erhalten. Körper über einer gewissen Grösse zerbröckeln vollständig — ein Anzeichen, dass in den Krystallen von Haus aus noch eine gewisse Unterteilung besteht; kleinere erfahren einen innerlichen Umbau, dessen schrittweises Zustandekommen beobachtet werden konnte und durch die Photos 13 und 14 besser als durch eine Beschreibung veranschaulicht wird. In den sternförmigen Gebilden tritt die Beziehung zu dem ursprünglichen viereckigen Körper noch deutlich hervor. Das Verhalten scheint anzudeuten, dass disperses Material aus einer primären Aufteilung heraus sich unter dem ausschlaggebenden Einfluss des Reaktionsraumes neu orientiert.

2. Reaktionen an Hydroxydkörpern.

Einige Versuche über chemische Umbildungen dieses Hydroxyds wurden an Präparaten mit guten runden Somatoiden ausgeführt; wir erwähnen hier nur die folgenden:

¹⁾ In den ausgewaschenen Hydroxydkörpern war Oxalsäure höchstens in Spuren nachzuweisen; die Analyse eines lufttrockenen Präparates gab 78,73 CuO, 21,27% H₂O als Differenz, entsprechend CuO · 1,2 H₂O.

a) Rückbildung von Oxalat. — Beim Einbringen der Körper in n. Oxalsäure erhält man wieder hellgrüne runde Oxalatsomatoide, die sich jedoch charakteristisch von den ursprünglichen unterscheiden¹⁾.

Grösse und i. allg. auch Schärfe des Umrisses bleiben erhalten; in der Aufsicht aber sind zentrale Sprungsysteme sichtbar, die gelegentlich bis zur Durchspaltung des ganzen Körpers gehen, und die Seitenansicht zeigt ein merkwürdig verändertes Bild. Der ovale Querschnitt der Linse hebt sich, oft von einer Spalte (?) durchzogen, noch deutlich ab; an ihn schliessen sich halbmondförmige Partien an, die den Eindruck von zarten gelartigen Ausquellungen machen und offenbar die Teile sind, in denen, von oben gesehen, die zentralen Sprünge verlaufen (Phot. 15). Die Ausweitung des Körpers senkrecht zur Linsenebene bringt mit sich, dass viel zahlreichere Objekte in der Seitenlage im Gesichtsfelde liegen.

Es liegt hier eine Entwicklungsweise von Somatoiden vor, die in ähnlicher Art oft beobachtet wird, wo in abgeschlossenen Kleinkörpern eine stoffliche Umbildung stattfindet, deren Produkt in ihrem Raum nicht Platz hat. Charakteristisch ist, dass neue, regelmässig gegliederte und scharf abgegrenzt bleibende Körper entstehen, deren Form durchaus vom Ausgangskörper bestimmt wird, m. a. W. genetisch und objektiv mit ihm in Zusammenhang stehen.

b) Einwirkung von Wasserstoffperoxyd. — Im Hinblick auf die beabsichtigte Verwendung der Hydroxydkörper für die Wasserstoffperoxyd-Katalyse wurde ihre Veränderung durch Wasserstoffperoxydlösungen verschiedener Konzentration untersucht. Über das Verhalten von Kupfer(II)hydroxyd zu Wasserstoffperoxyd liegen ausführliche Versuche einerseits von *L. Moser*²⁾, andererseits von *Tüscher* vor³⁾.

Die Somatoide wurden noch feucht in Wasserstoffperoxydlösung (3- und 10-proz.) gebracht. Sie färben sich hierbei unter lebhafter Sauerstoffentwicklung nacheinander tiefgrün — olivbraun — schwarzbraun; die Reaktion besteht nach *Moser* in der Bildung der Verbindung $\text{CuO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (entsprechend $\text{Cu} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OOH} \end{smallmatrix}$). Die mit 3-proz. Lösung behandelten Körper werden unter Wasser nach wenigen Stunden, im trockenen Zustand nach mehreren Tagen wieder grünblau unter Abgabe von Sauerstoff und Rückbildung von $\text{Cu}(\text{OH})_2$, während die mit 10-proz. Lösung erhaltenen langsam in CuO übergehen, aber selbst beim Kochen mit Wasser nur allmählich den gesamten Peroxydsauerstoff abgeben. Das mit 3-proz. H_2O_2 gefärbte Produkt gibt beim Kochen schliesslich auch CuO , während das aus jenem in der Kälte zurückgebildete Hydroxyd selbst bei längerem Kochen unverändert bleibt. Ebenso gehen trockene Peroxydkörper schon bei 60° in CuO über, das beim Auflösen in Säure noch lebhaft Sauerstoff entwickelt, ohne dass H_2O_2 gebildet wird, wie dies auch *Moser* beobachtete.

¹⁾ Die Analyse ergab reines Oxalat (Cu 40,55, $\text{C}_2\text{O}_4''$ 56,84%), der Wassergehalt aber war bei gleicher Trocknung gegenüber dem Ausgangsoxalat von 6,2 auf 2,6% heruntergegangen.

²⁾ Z. anorg. Ch. **54**, 121 (1907).

³⁾ Z. anorg. Ch. **111**, 193 (1920); vgl. auch *H. v. Euler* und *Junsson*, M. **138**, 1014 (1923).

Offenbar befindet sich das aus der Peroxydverbindung zurück-
entstehende Hydroxyd in einem reaktionsfähigeren Zustande, in
welchem es, wie gefälltes Gel, die zum Oxyd führende amphotere
Wasserabspaltung leichter durchmacht.

Dies zeigt sich auch beim Behandeln mit verdünntem Am-
moniak oder Alkali.

Werden frische Hydroxydkörper mit 0,2-n. NH_3 geschüttelt, so färbt sich die
Lösung nur schwach blau. Die Somatoide bleiben zunächst in fast gleicher Grösse
erhalten, werden aber unter Verschwinden der Aggregatpolarisation wasserklar und oft
radial gespalten; erst nach wiederholter Behandlung mit NH_3 geht alles in Lösung. Die
Reaktion greift also gleichmässig im ganzen Körper an und zehrt ihn
nicht von aussen nach innen auf. — Peroxydkörper geben in 0,2-n. NH_3 von
vornherein starke Blaufärbung. Die Körper selbst hinterbleiben, wenn sie mit 0,5-proz.
 H_2O_2 behandelt waren, als grüne wasserklare Hydroxyd-Linsen, nach Vorbehandlung
mit 10-proz. H_2O_2 als braune Oxydkörper. — In gleicher Weise, doch ohne teilweise Auf-
lösung, wirkt 0,2-n. NaOH .

Die Reaktionsfolge: $\text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow$ Peroxydbildung \rightarrow Rückbildung von $\text{Cu}(\text{OH})_2$
bringt somit das Hydroxyd aus einer beständigen Form („ β “) in eine reaktions-
fähigere („ α “).

Einen weiteren Einblick in die Verhältnisse verschaffen die
Röntgenaufnahmen, edie in Fig. 3 zusammengestellt sind.

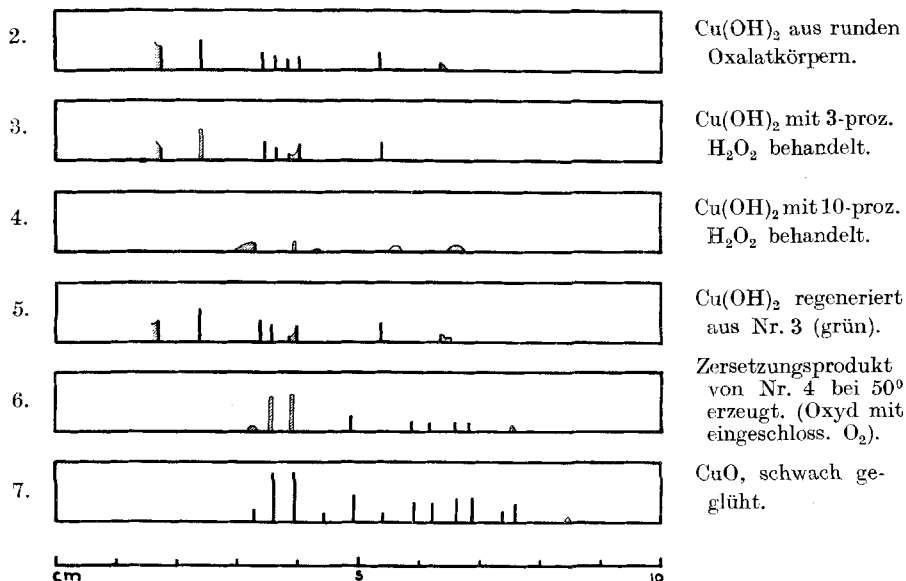


Fig. 3.

Hydroxydkörper aus runden Oxalatsomatoiden (Nr. 2) geben das Hydroxyddia-
gramm, das schon aus früheren Aufnahmen bekannt ist, in scharfer Ausbildung. Das
gleiche Spektrum, nur etwas verwischt, wird auch nach der Behandlung mit 3-proz.
 H_2O_2 erhalten (Nr. 3), während 10-proz. H_2O_2 es zum Verschwinden bringt, sodass statt
seiner nur vier schwache, breite, aber spezifische Linien auftreten (Nr. 4). Die Verbindung

$\text{CuO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ scheint also ein eigenes, wenn auch nicht sehr straffes Gitter zu bilden. — Das aus dem 3%-Peroxydkörper regenerierte Produkt gibt wieder das reine Hydroxyd-spektrum (Nr. 5), der 10%-Körper (bei 50° zersetzt und eingeschlossenen Sauerstoff enthaltend), etwas abgeschwächt die Hauptlinien des Oxydspektrums (Nr. 6), das in dem glühenden Produkt (Nr. 7) scharf hervortritt.

3. Struktur der Hydroxydkörper.

Aus den vorstehenden Beobachtungen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

Wie schon in den Oxalatsomatoïden, ist in den aus ihnen entstandenen Hydroxydkörpern das Material nicht einheitlich geordnet, sondern neben Partien, die durch die Verhältnisse im Reaktionskleinraum bereits zu einer gewissen Orientierung gebracht sind, finden sich noch uneingegliederte Anteile von höherer Dispersität. Diese treten zuerst — in verdünnter Lösung vielleicht allein — mit Wasserstoffperoxyd in Reaktion; die Zersetzung des Peroxyds liefert daher die Hauptmasse der Körper intakt als Hydroxyd zurück, nur ihre Grünfärbung zeigt, dass geringe Mengen von dispersem Kupfer(II)oxyd darin verteilt sind.

Bei höherer Wasserstoffperoxyd-Konzentration ergreift die Reaktion auch die dichteren, geordneten Bestandteile; das Hydroxydgitter bricht zusammen, um sich, wenn auch unvollkommen, zum Peroxydgitter neu zu ordnen. Der Vorgang ist aber nicht reversibel: dem zuerst vielleicht zurückgebildeten Hydroxyd gelingt die Ordnung zum Gitter nicht vollständig, bevor die dem dispersen Hydroxyd eigene spontane Wasserabspaltung einsetzt, und es entsteht Oxyd mit eingeschlossenem Sauerstoff.

C. Erzeugung und Eigenschaften von Kupferhydroxydkörpern aus anderen Verbindungen.

1. Versuche mit Schönit $[\text{K}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 + 6 \text{H}_2\text{O}]$.

In früheren Mitteilungen¹⁾ wurde wiederholt die Umsetzung von Kupferschönitkrystallen zu Kupfer(II)hydroxyd behandelt.

Kleinkrystallines Material verwandelt sich beim Einbringen in Natronlauge in Hydroxyd, indem jeder Krystall zu einem isoliert bleibenden, gequollenen Gelkorn wird, das noch deutlich die Beziehung zum Ausgangskrystall zeigt und dessen Form beim Trocknen ziemlich scharf zurückgewinnt. Zwei Photos in einer der zitierten Arbeiten²⁾ geben ein deutliches Bild von dem Vorgang. Die Körper zeigen im feuchten Zustand einen dunkelblauen, wenig durchsichtigen Kern und eine hellblaue durchscheinende Randzone, die in polarisiertem Licht stark aufhellt. Die ausgewaschenen Gelkörner erfahren beim Verbleiben unter Wasser meist schon nach kurzer Zeit eine Umwandlung zu CuO , die immer im Kern beginnt und häufig durch die Art ihres Fortschreitens eine gewisse Struktur in seinem Innern verrät, aber nicht auf die Randzone übergreift. Die getrockneten Körper sind beständig und geben Röntgenogramme, die eine gegenüber dem feuchten Korn weit vorgeschrittene, jedoch noch nicht scharfe Ordnung des Hydroxyds anzeigen.

¹⁾ Z. anorg. Ch. **111**, 193 (1920); Helv. **12**, 512 (1929).

²⁾ Helv., loc. cit.: Tafel II, Fig. 6a und 6b.

Da es für die Klärung des ganzen hier zur Diskussion stehenden Erscheinungsgebietes wichtig ist, über spezielle Objekte möglichst viel Einzelheiten in Erfahrung zu bringen, haben wir die Untersuchung dieser Kupfer(II)hydroxyd-Körper noch einmal aufgenommen, um namentlich über ihre Gliederung und damit ihre eigentliche Natur noch präzisere Vorstellungen zu gewinnen.

Es sei hier zunächst bemerkt, dass Präparate mit einheitlichen Körpern zuverlässig nur aus Krystallen einer gewissen mittleren Grössenordnung (0,1—0,5 mm) erhalten werden. Feiner krystallines oder gar gepulvertes Material liefert gequollene Massen, die gefällten Gelen schon recht nahe kommen; grössere Krystalle teilen sich schichtmässig auf oder zerbröckeln unregelmässig. Immerhin können Einzelindividuen bis 1 mm zur Aufklärung charakteristischer Eigenschaften der Körper und ihrer Entstehungsweise benutzt werden. Mit solchen Objekten wurden die folgenden Versuche angestellt:

1. Frische, noch feuchte Hydroxydkörper wurden mit Hilfe des Mikromanipulators¹⁾ untersucht. Sie lassen sich mit feinen Glasnadeln anstechen und durch Herausreissen kleiner Teile zersägen, ohne dass sie splintern (Phot. 16); an ihrer weichen, gelhaften Beschaffenheit ist danach nicht zu zweifeln. Im getrockneten Zustand sind sie einer solchen Bearbeitung nicht mehr fähig, sondern hart und spröde.

2. Die Volumenänderung bei der Umwandlung Krystall \rightarrow feuchtes Hydroxyd \rightarrow trockenes Hydroxyd wurde mikrometrisch verfolgt. Objektträger wurden mit einer dünnen Paraffinschicht überzogen und auf sie, solange sie noch weich war, einige Schönikrystalle aufgestreut und leicht angedrückt; bei der Behandlung mit Natronlauge blieben dann die Krystalle an ihrer Stelle, ohne behindert zu sein, die mit der Umsetzung verbundenen Veränderungen durchzumachen. Dabei ergab sich eine lineare Vergrösserung von durchschnittlich 3,5% am feuchten Körper, während beim Trocknen der ausgewaschenen Körner eine Kontraktion von ca. 9% gegenüber dem ursprünglichen Krystall eintrat. (Phot. 17 zeigt einen solchen Hydroxydkörper in seinem durch den Krystall geformten Paraffinbett nach dem Trocknen.) Wieder in Wasser gebracht, verändert sich der trockene Körper nicht; durch schwaches Alkali tritt aber fast augenblicklich eine Quellung ein, ohne dass freilich das ursprüngliche Volumen des frischen Hydroxyds wieder ganz erreicht wird.

3. Unter dem Polarisationsmikroskop wurde festgestellt, dass die Breite der hellen Randzone feuchter Körper in keinem bestimmten Verhältnis zu ihrer Grösse steht, sondern stets ungefähr gleich ist. Sehr kleine Körper zeigen überhaupt keinen Kern; ent-

¹⁾ Instrument der Firma *Leitz* in Wetzlar.

lang künstlichen Bruchlinien am Krystall bildet sich der Rand in gleicher Weise aus wie an natürlichen Kanten. Sein Auftreten lässt sich vollständig unterdrücken, wenn der Lauge bei der Umsetzung Alkalisulfat oder Alkohol zugefügt wird; man erhält dann gleichmässig blaue, trübe Körper. Beim Trocknen schrumpft die Aussenschicht zu einer schmalen, im polarisierten Licht oft nur eben noch wahrnehmbaren Bande ein.

Dies alles macht deutlich, dass die Umwandlung in dünnen, dem Krystall anliegenden Lösungsschichten vor sich geht, die nach aussen etwas diffus sind, beim Fortschreiten der Reaktion nach dem Inneren aber am Gittergefüge festgelegt bleiben, so dass schliesslich der Vorgang immer mehr den Charakter einer streng örtlich gebundenen Krystall-Umsetzung annimmt. Verminderung des Lösevermögens des Mediums wirkt von vornherein in dieser Richtung.

Der hier herausgearbeitete Effekt zeigt, dass die Hydroxydkörper normalerweise von einer realen Hülle aus der gleichen Substanz, die den dispersen Kern bildet, aber in anderer Struktur umgeben sind. Mit einer derartigen Membran, die kontinuierlich in die Kernsphäre übergeht, ist auch in anderen Fällen zu rechnen, so dass z. B. die Hydroxydkörper aus Oxalat sicher ebenfalls mit einer wirklichen Haut umschlossen sind, worauf auch andere Beobachtungen hindeuten.

Bei Behandlung von Schönit-Hydroxydkörpern mit verdünntem Wasserstoffperoxyd (0,02% wie bei den nachfolgenden Versuchen in Teil II) dringt die Peroxydbildung rasch durch die helle Zone, aber nur langsam in den Kern vor — ein Zeichen für die lockere Struktur der Hülle, die der Diffusion geringen Widerstand entgegensetzt. Andererseits ist das Material der Aussenschicht offenbar schon mehr geordnet, da sie der spontanen Kupferoxydbildung viel länger trotzt und sich bei der Zersetzung des Peroxyds unverändert zurückbildet, während im Kern Oxydbildung erfolgt. Photo 18 veranschaulicht dies an einem zur Katalyse verwendeten Hydroxydkörper: im Inneren tritt das Oxyd, sehr charakteristisch strahlig von einzelnen Punkten aus sich ausbreitend, auf; die Hüllschicht ist frei davon.

Man gelangt so in der Tat zu bestimmten Vorstellungen über eine feinere Differenzierung im Aufbau auch dieser pseudomorphen Kleinkörper, der sicherlich auch bei kleineren Individuen ($\sim 0,1$ mm) der gleiche bleibt, obwohl er hier nicht so genau erforscht werden kann.

2. Kupfer(II)hydroxydkörper aus basischem Nitrat [$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2$].

Entstehung und Eigenschaften des Hydroxyds aus basischem Nitrat sind von *Labanukrom*¹⁾ eingehend beschrieben worden.

¹⁾ Koll.-chem. Beihefte, **29**, 82 (1929).

Für die Zwecke der vorliegenden Arbeit sei nur nochmals hervorgehoben, dass bei der Umsetzung die Form der Ausgangskrystalle vollständig, ihre optischen Eigenschaften fast unverändert auf das Hydroxyd übergehen. Das scharfe Röntgenspektrum lässt auf ein wohlgeordnetes Gitter schliessen, aber die $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Pseudomorphosen sind Mosaikkristalle¹⁾, die die Eigenschaften eines dispersen Körpers aus regelmässig orientierten Einzelkriställchen zeigen. Spontane Anhydrierung tritt unter Lauge in Wochen, unter Wasser in Jahren nicht ein.

Neue Versuche mit dem Mikromanipulator beweisen, dass selbst unmittelbar nach der Umsetzung kein weiches Gel vorliegt, sondern die dünnen Blättchen noch dieselbe Spaltbarkeit wie das Ausgangssalz haben (Phot. 19).

Gegenüber Wasserstoffperoxyd verschiedener Konzentration verhalten sich die Hydroxydkrystalle qualitativ wie das Oxalathydroxyd, nur reagieren sie träger als dieses. Selbst nach Behandlung mit 25-proz. Wasserstoffperoxyd gaben sie immer noch, wenn auch abgeschwächt, das Hydroxydspektrum. Das aus dem schwarzbraunen Peroxyd zurückentstehende Hydroxyd ist aber auch hier mindestens teilweise weniger stabil. Photo 20 zeigt ein mit 3-proz. Wasserstoffperoxyd hergestelltes Präparat nach dem Behandeln mit 0,1-n. NaOH: Kupfer(II)oxyd ist in zahlreichen Pünktchen über den Krystall verteilt.

3. Kupfer(II)hydroxydkörper aus basischem Carbonat [$\text{CuCO}_3 \cdot 3 \text{ Cu}(\text{OH})_2$].

Die Bildung von basischem Carbonat und seine Umsetzung zu Hydroxyd wurde ebenfalls von *Labanukrom*¹⁾ ausführlich beschrieben.

Das von uns verwendete Ausgangsmaterial, durch Einleiten von Kohlendioxyd in eine Kupfer(II)hydroxyd-Suspension erhalten, bestand aus guten runden Somatoiden, die von gleicher Grössenordnung wie diejenigen des Oxalats, jedoch aus sehr feinen, zentral angeordneten Fasern aufgebaut waren und das für solche Körper charakteristische schwarze Kreuz in den Schwingungsrichtungen des Nicols zeigten. Das daraus mit Natronlauge gewonnene Hydroxyd hatte die äussere Form vollständig bewahrt und gab ebenfalls noch scharf das Kreuz, so dass auch die innere Struktur als wesentlich gleichgeblieben anzusehen ist.

Immerhin lassen schon Beobachtungen von *Labanukrom* erkennen, dass bei der Umsetzung eine weitergehende Veränderung der Innengliederung und Abgrenzung für die Hydroxydkörper eingetreten ist. Art und Mechanismus derselben kommen zum Vorschein, wenn man natürlichen Malachit, dessen Spektrum übrigens völlig identisch mit dem unseres Ausgangspräparates gefunden wurde, der Einwirkung von Natronlauge unterwirft.

Der Effekt ist in Photo 21 schön zu übersehen: Die Umwandlung der faserigen Aggregate liefert keine scharfen Pseudomorphosen, sondern es treten gelartige Auspres-

¹⁾ l. c.

sungen an den Enden auf, die, wie schon früher wahrscheinlich gemacht wurde, aus zunächst ultramikroskopischen, langgestreckten Teilchen bestehen und sich nachträglich zu sichtbaren Nadelchen und Aggregaten von solchen ordnen. Eine Auflagerung von so geformtem Material ist sicher auch an den runden Hydroxydkörpern aus künstlichen Somatoiden vorhanden, sodass hier, wie in den vorher besprochenen Fällen, eine strukturell andersartige Aussenschicht den eigentlichen Körper umschliesst.

Die bei Behandlung mit Wasserstoffperoxyd entstehenden Peroxydkörper bilden in Wasser oder 0,1-n. NaOH Hydroxyd zurück, werden aber nicht wieder vollständig blau, sondern bleiben grün und sind häufig mit winzigen Pusteln von Kupfer(II)oxyd bedeckt — wiederum als Folge der geringeren Stabilität des aus der Peroxydzersetzung hervorgehenden Hydroxyds.

II. Wasserstoffperoxydkatalyse durch Kupfer(II)hydroxydkörper.

Die folgenden Versuche sollten den Einfluss der morphologischen Unterschiede von Kleinkörpern gleicher Stoffart bei einer topochemischen Reaktion aufzeigen und womöglich auf bestimmte Struktureigentümlichkeiten zurückführen. Die im Vorausgehenden beschriebenen Hydroxydkörper kamen als gut ausgewaschene, nach Behandlung mit Alkohol und Äther über Calciumchlorid getrocknete Präparate zur Verwendung.

A. Methodik.

Die Versuche wurden bei 0° in Jenenser Weithalskölbchen (100 cm³) mit Flügelrührer und Thermometer angestellt. Die Rührgeschwindigkeit konnte bis 15 Touren/Sek. gesteigert werden, war aber, wie mit verschiedenen Präparaten festgestellt wurde, in weiten Grenzen ohne Einfluss auf die beobachtete Zersetzungsgeschwindigkeit der Wasserstoffperoxydlösung, die zu 0,02-n. aus *Merck*'schem Perhydrol hergestellt war. Ausgangstiter und Fortschritt der Zersetzung wurden mit 0,01-n. Permanganat-Lösung bestimmt.

Der einzelne Versuch gestaltete sich so, dass in die auf 0° abgekühlte Lösung je 0,5 Millimol Cu(OH)₂ (unter Berücksichtigung des Wassergehaltes) eingebracht wurden. Nach je 5' oder 10' wurden aus dem Reaktionsgemisch 5 cm³ entnommen, zentrifugiert und davon 3 cm³ zur Titration in verdünnte Schwefelsäure gebracht. Als Zeitpunkt der Messung galt der Beginn des Zentrifugierens. Jeder Versuch wurde zwei- oder dreimal ausgeführt, für das Endresultat das Mittel genommen.

Die Genauigkeit des Verfahrens genügte, wie durch mannigfaltige Kontrollversuche festgestellt wurde und auch aus den Resultaten folgt, nicht nur der Absicht, eine relative Vergleichung durchzuführen, sondern gab auch weitere Aufschlüsse über den Reaktionsverlauf im einzelnen.

B. Darstellung der Resultate.

Das Ergebnis jeden Versuchs wurde so festgelegt, dass zunächst die zu verschiedenen Zeiten gefundenen Titer x sowie deren *Briggs*-sche Logarithmen tabellarisch aufgenommen und dann die Resultate in Diagramme mit $\log x$ als Ordinate, t als Abszisse übertragen wurden.

Die Kurven bieten ein übersichtliches Bild von dem Gang der Reaktion und seiner Änderung in den verschiedenen Fällen. Sie nehmen nie einen ganz geradlinigen Verlauf, so dass offenbar $\log x$ keine einfache lineare Funktion der Zeit ist. In den meisten Fällen lassen sie sich aber so unterteilen, dass mindestens ein, bisweilen zwei geradlinige Stücke mehr oder minder ausgeprägt heraustreten, die oft ziemlich unvermittelt ineinander übergehen.

Für die geradlinigen Stücke wurde die Geschwindigkeitskonstante nach der Formel der monomolekularen Reaktion

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{c_A}{c_A - c_x}$$

berechnet, worin c_A die Anfangskonzentration der zerfallenden Molekelart, c_x die Menge der bereits zerfallenen zur Zeit t , folglich $c_A - c_x$ die Konzentration der noch vorhandenen Molekel bedeutet. Diese Konstanten leisteten ebenfalls gute Dienste für den Vergleich der verschiedenen Körper.

C. Katalytische Versuche.

1. Vergleichung der Hydroxydkörper verschiedenen Ursprungs.

Von den im folgenden mit (a) bis (d) bezeichneten Präparaten entspricht: (a) : Hydroxyd aus Schöнитkrystallen ($\sim 0,1$ bis $0,3$ mm), (b) : aus runden Oxalatsomatoiden ($10\text{--}20\ \mu$), (c) : aus basischem Carbonat (künstl. Malachit) ($10\text{--}25\ \mu$), (d) : aus Krystallen von basischem Nitrat (Blättchen bis $0,2$ mm).

Die verschiedene Wirksamkeit der vier Körper tritt in den Konstanten und Kurven ausgesprochen hervor (Fig. 4).

Die Differenzen sind viel grösser, als dass sie auf Versuchsfehler (z. B. Verwendung nicht ganz gleicher Mengen wirksamer Substanz usw.) zurückgehen könnten. Bei allen Präparaten nimmt die Konstante vom Beginn des Versuchs an zuerst zu, bleibt dann eine Zeitlang wirklich konstant, um gegen das Ende wieder leicht abzunehmen. Die Konzentrations-Zeitkurven würden also, wenn auch schwach ausgeprägt, deutlich S-förmigen Verlauf zeigen, ausgenommen beim Oxalat-Hydroxyd, das hier in Gestalt kleiner, gealterter Somatoide benutzt wurde, und die einem solchen entsprechende Abflachung in der $\log x/t$ -Kurve nicht aufweist, während sie bei später folgenden Versuchen ebenfalls gefunden wurde.

Die Konstante für die geradlinigen Mittelstücke steigt in der Reihe (d) < (c) < (b) < (a) fast auf das Zehnfache an. Da (a) das grösste Korn hat, sind die Unterschiede nicht durch die Grösse der Teilkörper, sondern durch deren innerstrukturelle Eigenschaften bedingt. Dies geht noch klarer aus der folgenden Versuchsreihe hervor.

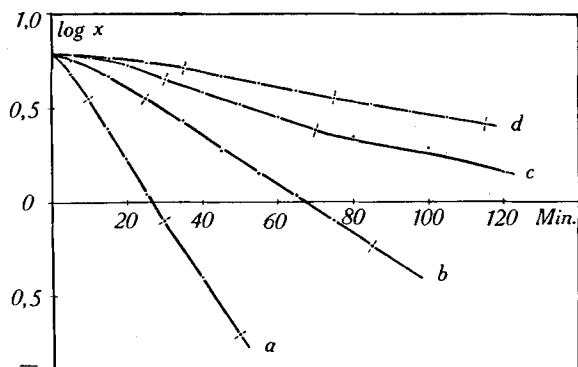


Fig. 4.

- | | |
|-------------------------------|--------------------------------------|
| a) Hydroxyd aus Schönit | $(k_1 = 0,0324)$
$(k_2 = 0,0301)$ |
| b) Hydroxyd aus Oxalat | $(k = 0,0130)$ |
| c) Hydroxyd aus bas. Carbonat | $(k = 0,0068)$ |
| d) Hydroxyd aus bas. Nitrat | $(k_1 = 0,0039)$
$(k_2 = 0,0034)$ |

2. Änderung der Wirksamkeit bei Zerstörung der Kleinkörperstruktur.

Die Hydroxyde (a) bis (d) wurden durch Verreiben in der Achatschale annähernd gleich fein pulverisiert. Von (a), (c), (d) kam das gleiche Präparat wie bei Versuch 1 zur Verwendung, von (b) eines mit grossen Somatoiden, das einige Tage alt war und mit dem von Versuch 3 (d) verglichen werden muss.

Die Wirkungsänderung ergibt sich aus dem Diagramm (Fig. 5), in welchem zu leichterem Vergleich die Kurven der zugehörigen nicht pulverisierten Körper mit eingezeichnet sind. Die Aktivität ist beim Hydroxyd aus Oxalat und Schönit beträchtlich herabgesetzt, bei denen aus Malachit schwach, aus basischem Nitrat stark erhöht; die Konstante k ist im letzteren Falle verdreifacht.

Dies beweist zunächst noch einmal, dass nicht die Korngrösse der Teilkörper die unter 1 erhaltenen Unterschiede verursacht, sondern ihre Feinstruktur. Letztere wird bei den gegliederten Systemen (a), (b), (c) durch die mechanische Behandlung zerstört, indem der Feinbau zerdrückt wird. Die dadurch ver-

minderte Reaktionsfähigkeit wird offenbar durch die Vergrößerung der Gesamtoberfläche der Teilchen nicht oder mangelhaft (vgl. (c)) ausgeglichen.

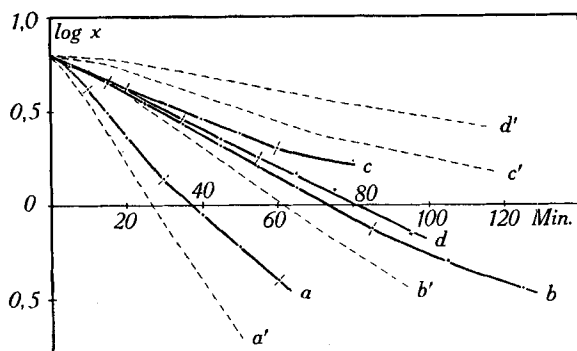


Fig. 5.

- | | | | |
|-------------------------------|-----------------|--------|--------------|
| a) Hydroxyd aus Schönit | $[k_1 = 0,0238$ | vorher | 0,0324 (a')] |
| | $[k_2 = 0,0181$ | | 0,0301 (b')] |
| b) Hydroxyd aus Oxalat | $[k = 0,0111$ | vorher | 0,0146 (b')] |
| c) Hydroxyd aus bas. Carbonat | $[k = 0,0079$ | „ | 0,0068 (c')] |
| d) Hydroxyd aus bas. Nitrat | $[k = 0,0106$ | „ | 0,0039 (d')] |
- (a', b', c', d') Dieselben Präparate unbearbeitet.

Es zeigt sich daran recht deutlich, dass die Kleinkörper organisierte Stoffkomplexe sind, die nur als ganze ihre typische Wirksamkeit besitzen. Gerade das andersartige Verhalten des Hydroxyds (d), bei welchem man es mit geordneten Mosaikkristallen zu tun hat, rückt das ins Licht. Denn hier bleibt beim Verreiben die innere Struktur gleich, aber mit der Vergrößerung der äusseren Oberfläche wird auch die Zugänglichkeit des Innengefüges vermehrt, so dass die Aktivität eine starke Steigerung erfährt.

Die reziproke S-Form der Kurve ist überall noch vorhanden, doch nähern sich die ersten Kurvenstücke schon etwas mehr einer Geraden. In ihnen findet also wohl die Diffusionszeit in die Körper einen Ausdruck, wenn diese auch nicht der wichtigste Faktor für das Zustandekommen einer Anlaufperiode ist (s. u.).

3. Einfluss der Alterung bei Hydroxydkörpern aus Oxalat.

Grosse Somatoide wurden in verschiedenen Altersstufen nach 1, 2, 4 Tagen und 4 Wochen seit der Herstellung auf ihre Wirksamkeit untersucht; das Präparat war verschlossen aufbewahrt.

Die Aktivität nahm mit dem Alter anfangs rasch, später langsamer ab; die Konstante sank nach 4 Wochen auf $\frac{3}{4}$ des anfänglichen Wertes. Die Körper erfahren also beim Aufbewahren eine innere Zustandsänderung, deren Ursache man in einer zunehmenden

Ordnung oder Umgruppierung der Feinbestandteile ihrer Struktur zu suchen haben wird. Die reziproke S-Form ist bei allen Kurven noch deutlich ausgeprägt (Fig. 6).

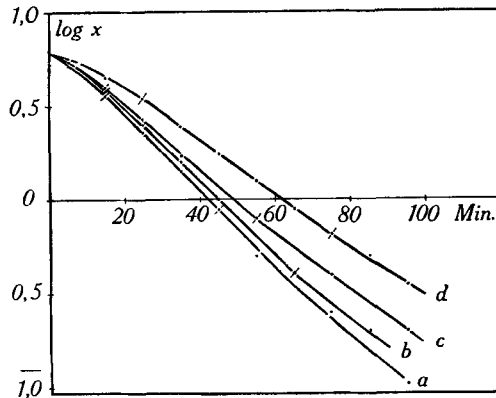


Fig. 6.

Hydroxyd aus Oxalat

- a) 1 Tag alt ($k = 0,0203$)
- b) 2 Tage alt ($k = 0,0197$)
- c) 4 Tage alt ($k = 0,0173$)
- d) 4 Wochen alt ($k = 0,0146$)

4. Vorbehandlung der Körper mit Wasserstoffperoxyd.

Um die Rolle einerseits des Hydroxyds, andererseits des Kupferperoxyds bei der Katalyse zu klären, wurde die Aktivität der ursprünglichen Körper mit der von Präparaten verglichen, die zuvor mit Wasserstoffperoxyd-Lösungen verschiedener Konzentration behandelt waren.

Zur Verwendung kamen: (a): gewöhnliches Oxalathydroxyd (grosse Somatoide), (b): dasselbe mit 1-proz., (c): mit 3-proz., (d): mit 10-proz. Wasserstoffperoxyd vorbehandelt.

Die Einwirkung dauerte 3 Minuten bei 0° ; die Präparate wurden wie sonst ausgewaschen, abgesaugt, mit Alkohol und Äther getrocknet, aber gleich nach der Herstellung benutzt (Fig. 7).

Im Diagramm fällt dreierlei auf: 1. Je höher die Wasserstoffperoxyd-Konzentration bei der Vorbehandlung war, desto stärker ist die Aktivität herabgesetzt. 2. Die Induktionsperiode ist bei den vorbehandelten Präparaten verschwunden; die Kurven münden zum Teil mit grosser Genauigkeit geradlinig in den Anfangspunkt. 3. Im letzten Teil zeigen die Kurven der vorbehandelten Präparate eine verhältnismässig starke Knickung nach unten.

Auf Grund dieser Befunde kann man mit einiger Wahrscheinlichkeit vermuten, dass die Hauptursache für die Anlaufperiode neben der Diffusionsverzögerung die erste Bildung von Peroxyd

ist, die eine gewisse Zeit braucht. Der Wasserstoffperoxyd-Zerfall setzt erst dann richtig ein, wenn das Peroxyd im Hydroxyd mit einer gewissen Konzentration vorliegt. Die für den glatten Verlauf günstigste Konzentration ist aber nicht sehr gross, denn je durchgreifender das Hydroxyd vorbehandelt wurde, desto mehr nimmt die Zerfallsgeschwindigkeit für Wasserstoffperoxyd ab. Die auffälligen Knickpunkte könnten dann bedeuten, dass hier die Rückzersetzung des Peroxyds soweit fortgeschritten ist, dass wieder jene optimale Konzentration besteht.

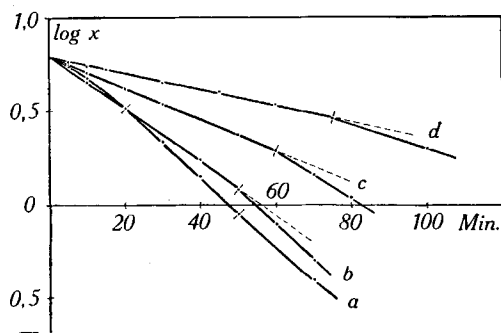


Fig. 7.

- a) Gewöhnl. Oxalathydroxyd ($k = 0,0188$).
- b) Vorbehandelt mit 1-proz. H_2O_2 ($k = 0,0143$).
- c) „ „ 3-proz. H_2O_2 ($k = 0,0084$).
- d) „ „ 10-proz. H_2O_2 ($k = 0,0044$).

Präzisere Anschauungen zum Verständnis der Beobachtungen vermittelt die Theorie von *Langmuir*, nach welcher heterogene Reaktionen nur an der Phasengrenze fest/fest vor sich gehen.

Nach den morphologischen Untersuchungen in Teil I dürfen wir annehmen, dass das Innere der hier verwendeten Hydroxyd-körper aus Oxalatsomatoiden in der Weise gegliedert ist, dass mehr oder weniger geordnete bis krystalline primäre Bestandteile zu oder mit sekundären Strukturelementen in einem geregelten, aber einigermaßen lockeren Gefüge vereinigt sind, auf welchem der spezifische Innenbau und die äussere Gestalt der nach aussen höchstens noch durch eine dünne, durchlässige Hüllschicht abgegrenzten Körper beruht. In diesem System spielt sich der Wasserstoffperoxyd-Zerfall als heterogene Reaktion an Hydroxyd/Peroxyd-Grenzschichten ab. Die Diffusion geht im Innenraum zwar verlangsamt, doch noch ziemlich leicht von statten, aber die Bildung der von der *Langmuir*-schen Theorie geforderten „Zwischenschicht“ erfordert Zeit. Der Zustand, in welchem die Hälfte der unmittelbar zugänglichen inneren Oberflächen mit Peroxyd bedeckt ist, würde dem Optimum entsprechen. Bei verstärkter Peroxydbildung wird die Hydroxyd/Per-

oxyd-Phasengrenze in tiefere Schichten der Struktur-Bestandteile verlegt, und da die Diffusion dahin naturgemäss behindert ist, wird die Zersetzungsgeschwindigkeit für Wasserstoffperoxyd stark gebremst. Rückt im Verlauf der Reaktion die Zwischenschicht wieder mehr an die Oberfläche der Primär-Teile, so steigt die Aktivität des Körpers an und der Knick in den Kurven würde sich erklären.

5. Einfluss der Temperatur und des p_H des Reaktionsgemisches.

a) Versuche bei 18° . — Verglichen wurde die Wirksamkeit von Hydroxydkörpern (a): aus Oxalat, (b): aus Malachit, (c): aus basischem Nitrat, bei 18° mit derjenigen bei 0° . Hydroxyd aus Schönitkrystallen wurde wegen seiner von vornherein grossen Aktivität hier ausser Betracht gelassen (Fig. 8).

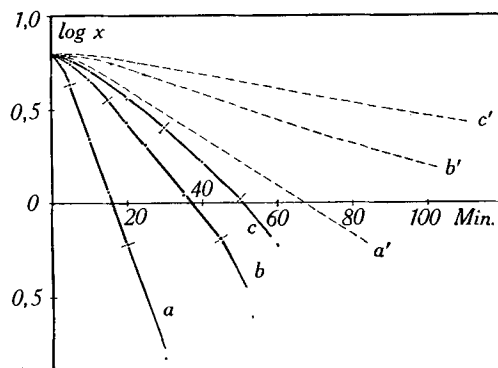


Fig. 8.

- a) Hydroxyd aus Oxalat bei 18° ($k = 0,0570$)
 b) „ „ bas. Carb. „ 18° ($k = 0,0246$)
 c) „ „ bas. Nitrat „ 18° ($k = 0,0192$)
 a', b', c': Dieselben Präparate bei 0° .

Die Zersetzungsgeschwindigkeit der Wasserstoffperoxyd-Lösung war bei 18° , wie zu erwarten, stark erhöht. Die Temperaturkoeffizienten betrugen: bei (a): $2,2/10^\circ$, bei (b): $2,0/10^\circ$, bei (c): $2,7/10^\circ$; alle drei sind also von gleicher Grössenordnung. Die geringen Unterschiede sind wohl ein Ausdruck der verschiedenen Diffusionsgeschwindigkeit im Innern der verschiedenen strukturierten Körper.

Vergleicht man das Ergebnis mit den Beobachtungen über die Wirkung des Pulverisierens, so liegt nahe, den etwas stärkeren Temperatureinfluss bei (c) darauf zurückzuführen, dass die Innenteile der Mosaikkristalle der Reaktion durch erhöhte Diffusionsgeschwindigkeit schneller zugänglich werden, wie dies durch auch Verreiben erreicht wird.

Der Knick nach unten, den die Kurven für (a), (b), (c) aufzuweisen scheinen, würde, vorausgesetzt, dass er reell ist, im Sinne der Deutung der Beobachtungen in Versuchs-

reihe 4 besagen, dass sich im Innern eine optimale Peroxydbedeckung ausgebildet hat, doch sollen weitere Schlüsse hieran nicht geknüpft werden, da die letzten Messungen in der logarithmischen Darstellung nicht sicher genug sind.

b) Versuche in alkalischem Medium. — Der Einfluss, den das p_H der Lösung auf die Zersetzungsgeschwindigkeit von Wasserstoffperoxyd hat, ist aus vielen Untersuchungen bekannt.

Systematische Versuche mit Puffergemischen liessen sich mit unserem Versuchsmaterial nicht ausführen, da die gebräuchlichen Regulatoren mit Kupfer(II)hydroxyd reagieren. Die Wirksamkeit der Körper wurde, offenbar durch die Ausbildung von Deckschichten, meist auf ganz geringe Werte reduziert.

Wir haben daher nur einen Versuch bei Zusatz von Alkali (NaOH) angestellt. Um den Einfluss von Luftkohlendioxyd auszuschalten, das die Bildung von basischem Kupfercarbonat veranlassen konnte, wurde ein lebhafter Stickstoffstrom durch die Flüssigkeit geleitet (Fig. 9).

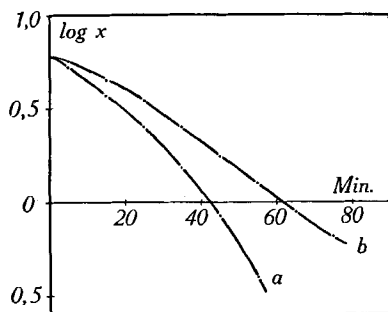


Fig. 9.

- a) Hydroxyd aus Oxalat $p_H = 11,0$
 b) „ „ „ $p_H = 6,7$

Für die verwendete Wasserstoffperoxyd-Lösung wurde p_H 6,7 gemessen; der Wert blieb auch nach Zusatz von Oxalathydroxyd konstant. In der alkalisch gemachten Flüssigkeit war das p_H 11,0.

Die Steigerung der Aktivität des Katalysators durch Erhöhung des p_H des Mediums ist deutlich. Im Diagramm fällt ferner auf, dass die neue Kurve nicht die reziproke S-Form zeigt und auch das mittlere geradlinige Stück fehlt; die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt also dauernd zu (k wächst von 0,0158 bis 0,0327). Das Hydroxyd wurde auch nicht wie sonst, braun, sondern höchstens oliv. Offenbar steigert der Alkalizusatz vor allem die Zersetzungsgeschwindigkeit des intermediären Peroxyds und damit auch seine Rückbildung, so dass die Wasserabspaltung aus sekundärem Kupfer(II)hydroxyd zurückgedrängt bleibt.

6. Aktivität und Anhydrierung der Hydroxydkörper.

Wie in Teil I gezeigt wurde, wandeln sich ursprünglich stabile Hydroxydkörper nach der Behandlung mit Wasserstoffperoxyd teilweise in braunes Oxyd um, da das aus Peroxyd zurückgebildete Kupfer(II)hydroxyd reaktionsfähiger für die spontane Wasserabspaltung ist.

Um den Einfluss der Anhydrierung auf die Aktivität zu studieren, wurden Katalysen unter Benutzung von Oxalathydroxyd mit folgenden Präparaten durchgeführt:

- (a): grüne Somatoide, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ mit geringen Mengen von dispersem CuO , aus Peroxydkörpern (3%) in vier Wochen wieder freiwillig zurückgebildet;
- (b): Körper aus Hydroxyd durch Behandeln mit 10-proz. H_2O_2 erhalten, braun, Peroxyd neben Oxyd und wahrscheinlich auch Hydroxyd enthaltend, 1 Monat alt;
- (c): oxydhaltige Hydroxydkörper, braun, vier Stunden auf 125° erhitzt;
- (d): CuO -Körper, bei 200° entwässert.

Die Aktivität geht mit zunehmendem Oxydgehalt stark zurück, so dass Kupfer(II)hydroxyd offenbar die eigentlich wirksame Substanz ist (Fig. 10).

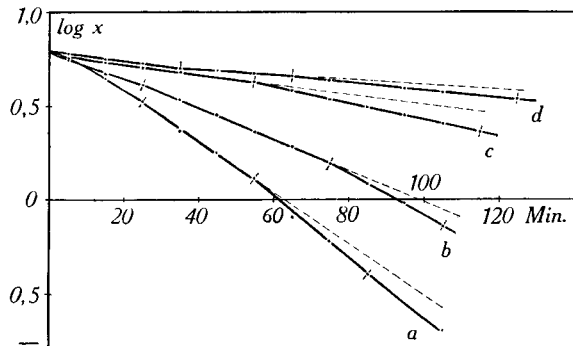


Fig. 10.

a) Grünes $\text{Cu}(\text{OH})_2$ aus Peroxyd (3%)	$\begin{bmatrix} k_1 = 0,0135 \\ k_2 = 0,0163 \end{bmatrix}$
b) Braunes Peroxad, 1 Monat alt	$\begin{bmatrix} k_1 = 0,0083 \\ k_2 = 0,0113 \end{bmatrix}$
c) Hydroxyd mit Oxyd	$\begin{bmatrix} k_1 = 0,0027 \\ k_2 = 0,0044 \end{bmatrix}$
d) Oxyd	$\begin{bmatrix} k_1 = 0,0015 \\ k_2 = 0,0020 \end{bmatrix}$

Die Kurve für reine Oxydkörper(d) nähert sich einer Geraden, doch ist auch bei ihr noch die Unterteilung in mehrere geradlinige Stücke festzustellen, die bei (a), (b), (c), sehr ausgesprochen ist; bei (a) und (b) tritt auch die Induktionsperiode hervor. Eine weitergehende Diskussion ist bei der chemischen Uneinheitlichkeit der Körper kaum statthaft. Beachtenswert ist, dass dieselbe Abknickung der Kurve im letzten Teil auftritt, die bei den Katalysen mit Peroxydkörpern charakteristisch gefunden wurde, sodass man schließen möchte, es sei entweder auch dort Oxydbildung für den Effekt verantwortlich, oder hier noch Peroxyd vorhanden.

Im Anschluss an diese Beobachtungen wurde schliesslich noch ein Versuch ausgeführt, bei welchem ein und dasselbe Hydroxydpräparat (aus Oxalat) mehrmals unmittelbar nacheinander zur Katalyse verwendet wurde.

Es wurde so verfahren, dass eine Wasserstoffperoxyd-Lösung in der üblichen Menge und Konzentration (bei 18°) mit dem gewohnten Gewicht Hydroxyd so lange gerührt wurde, bis keine Sauerstoffentwicklung mehr stattfand. Dann wurde die Hälfte der Flüssigkeit gegen das gleiche Volumen doppelt so starker Wasserstoffperoxyd-Lösung ersetzt und nach viermaliger Wiederholung schliesslich die Reaktionsgeschwindigkeit gemessen.

Es ergab sich für den geradlinigen Teil der Kurve die Konstante 0,0580 in guter Übereinstimmung mit derjenigen eines Versuches mit frischem Hydroxyd ($k = 0,0570$); eine Ermüdung des Katalysators war danach nicht zu bemerken. Gefälltes Kupfer(II)hydroxyd lässt sehr schnell in seiner Aktivität infolge Kupfer(II)-oxyd-Bildung nach. Der Versuch zeigt daher aufs neue, dass eine an sich chemisch wenig stabile Substanz stabilisiert wird und konstante Eigenschaften aufweisen kann, wenn sie in die Form von Somatoiden eingeht.

Schluss.

Für einen kurzen zusammenfassenden Rückblick auf die vorliegende Untersuchung gehen wir von den Beobachtungen aus, die in Teil II behandelt sind.

1. Die katalytischen Versuche hatten zunächst nur den Zweck, eine Anzahl „Kleinkörper“ aus gleicher Substanz, die aus verschiedenen festen Verbindungen durch die gleiche Umsetzungsreaktion bei gleichen äusseren Bedingungen entstehen, aber morphologisch ziemlich weitgehend spezifizierbar sind, auch nach reaktionskinetischen Merkmalen zu vergleichen und eventuelle Unterschiede in ihrer Reaktionsfähigkeit auf bestimmte strukturelle Besonderheiten zurückzuführen.

Diese Absicht kann als einigermaßen erreicht angesehen werden: der verschiedenen Beschaffenheit der Körper, die sich aus ihrer Genese ergibt, lassen sich gewisse Effekte und Züge in der Einwirkung auf Wasserstoffperoxyd zuordnen.

Die Eigentümlichkeiten des zeitlichen Verlaufs der Wasserstoffperoxyd-Spaltung selbst und den molekularchemischen Mechanismus der katalysierenden Wirkung von Kupfer(II)hydroxyd zu studieren, lag nicht in unserem Plan. Eine Fortführung der Versuche in dieser Richtung wird aber gerade in Verbindung mit den hier ermittelten Tatsachen von Interesse sein, wobei es sich namentlich auch darum handeln wird, den Anschluss an die zahlreichen wertvollen Unter-

suchungen zu finden, die zuerst von der *Bredig'schen* Schule, neuerdings von verschiedenen anderen Forschern ausgeführt wurden¹⁾. Beziehungen zu ihnen, die sich bereits erkennen lassen, sind vorläufig unerörtert geblieben, doch ergeben sich auch schon im Rahmen der von uns behandelten Fragen Folgerungen von allgemeinerer Bedeutung für die heterogene Katalyse.

2. Vor allem hat sich gezeigt, dass die Binnenbeschaffenheit der Kleinkörper den Reaktionsverlauf entscheidend bestimmt. Einige der benutzten Körper sind zwar nach aussen durch eine mehr oder weniger deutlich nachweisbare Hüllschicht abgegrenzt, aber diese Membran, in der sich der gleiche Stoff in einem chemisch und morphologisch andersartigen Zustand befindet, behindert nicht das Vordringen der Reaktion ins Innere und beteiligt sich an ihr nur untergeordnet. Der katalytische Vorgang verläuft also zur Hauptsache im Inneren der Körper.

Für die Wirksamkeit des Inneren ist nicht lediglich der Grad der Aufteilung des Materials, sondern auch seine spezifische Anordnung und Gliederung massgebend: mechanische Zerstörung der Innenstruktur verändert das spezifische Verhalten. Daraus folgt zugleich, dass die Eigenart des Katalysators von der speziellen Bildungsreaktion nicht schlechthin, sondern nur insoweit abhängt, als diese durch ihre räumlichen Bedingungen infolge der Bindung an einen festen Ausgangskörper dem Produkt eine bestimmte Struktur erteilt²⁾.

3. Dass die Bildung eines Peroxyds die vermittelnde Reaktion der Wasserstoffperoxyd-Spaltung durch Kupfer(II)hydroxyd ist, kann kaum bezweifelt werden. Zugleich machen die Beobachtungen an unseren Kleinkörpern sehr wahrscheinlich, dass die Berührungsfläche Peroxyd/Hydroxyd von ausschlaggebender Bedeutung für die katalytische Reaktion ist, wodurch der Anschluss an die Theorie von *Langmuir* hergestellt wird.

4. Der Zerfall des Kupferperoxyds führt zu Kupfer(II)hydroxyd zurück; aber dieses nimmt eine gegenüber dem erstvorhandenen Körper reaktionsfähigere Form an, in welcher es die spontane Umbildung zu Kupfer(II)oxyd erleiden kann. Tritt dies ein, wird also der Reaktionsträger chemisch verändert, so wird seine Aktivität herabgesetzt, da Kupfer(II)oxyd trotz höherer Dispersität nicht oder schwer mit Wasserstoffperoxyd unter Peroxydbildung reagiert.

¹⁾ Unmittelbare Anknüpfungspunkte bieten Versuche von *Bredig*, von *Antropoff* u. a. zur Topochemie der pulsierenden Katalyse mit ihren Ausblicken auf die Fermentreaktionen einerseits, die neueren Theorien der Kontaktkatalyse andererseits, sowie von *v. Euler* und Mitarbeitern an Kupfer- und anderen Metallverbindungen.

²⁾ Beide Resultate dürften in vielen Fällen auch auf Reaktionsträger viel kleinerer Dimensionen als sie hier verwendet wurden, übertragen werden können, — d. h. selbst für Teilchen fester und flüssiger kolloid-disperser Systeme Geltung behalten.

Dieser Nebenvorgang hat bei mässiger Beanspruchung des Körpers (in verdünnter Wasserstoffperoxyd-Lösung) geringe Bedeutung, wahrscheinlich weil das sekundäre Kupfer(II)hydroxyd unter den topochemischen Bedingungen, bei denen es entsteht, auch wieder die Möglichkeit hat, sich seinem ursprünglichen Gefüge einzuordnen, ehe die langsamer verlaufende Anhydrisierung Platz greift. Der Katalysator hält sich also sozusagen selbst intakt, soweit nicht etwa durch Nebenumstände, z. B. die mechanische Wirkung der Sauerstoffentwicklung das lockere sekundäre Hydroxyd von seiner Unterlage abgelöst wird¹⁾.

In stärkerer Wasserstoffperoxyd-Lösung nimmt mit der durchgreifenden Reaktion die sekundäre Hydroxydbildung, als deren Folge der Körper mehr und mehr in Kupfer(II)oxyd übergeht, zu. Auch hierbei wird indessen der Körper selbst nicht zerstört; die Aussenform und, soweit sich beurteilen lässt, im wesentlichen die Innengliederung bleiben erhalten.

Das führt zu den Besonderheiten der Körper selbst zurück, die in Teil I ausführlich beschrieben wurden und hier nur noch einmal kurz bezeichnet werden sollen.

5. Die Kleinkörper sind gleichzeitig Erzeugnisse und Träger von „Kleinraumreaktionen“, wobei wir unter Kleinkörpern sowohl eigentliche Somatoide im früher beschriebenen Sinne als auch die mehr pseudomorphen Umsetzungsprodukte kleiner Krystalle verstehen. Sie gehen als spezifisch geformte bzw. organisierte Gebilde aus ihrem Entstehungsprozess hervor und sind bei Einhaltung bestimmter Bedingungen geradezu auffällig gut reproduzierbar, selbst wenn ihre Darstellung über mehrere getrennte Stufen geht.

Diese Tatsache ist schon an sich bedeutungsvoll, weil sich aus ihr schliessen lässt, dass Folgevorgänge, die sich im natürlichen Geschehen unmittelbar aneinander anschliessen, erst recht zu konstanten Bildungen führen müssen. Grundlage und Voraussetzung dafür ist die Ortsgebundenheit der Vorgänge, die hier in besonderer Art und Form verwirklicht ist.

6. Die Entstehung der regelmässigen und gleichartigen Kleinkörper ist auf bestimmte Dimensionen beschränkt, die sich allerdings zahlenmässig nicht ein für allemal angeben lassen; je nach der Natur der Stoffe und nach sonstigen Umständen ist ein gewisser Spielraum für die Körpergrösse, bei der die charakteristischen Eigen-

¹⁾ Wir glauben in Übereinstimmung mit sonstigen Erfahrungen gerade auch an $\text{Cu}(\text{OH})_2$, dass auf einem solchen Effekt das Auftreten der in Teil I beschriebenen CuO -Flecken auf den Hydroxydkörpern aus Schönit und basischem Nitrat nach der Wasserstoffperoxyd-Behandlung beruht, denn deren Verteilung und eigentümlich strahlige Struktur erweckt den Eindruck, dass reaktionsfähiges Hydroxyd durch Sauerstoffbläschen von dem Grundkörper abgedrängt wurde und sich umgewandelt hat, weil seine Ordnung nicht mehr topochemisch unterstützt wurde.

schaften vorhanden sein können, gegeben. Allgemein lässt sich aber sagen, dass dabei Raumbereiche in Frage kommen, innerhalb derer Masseneigenschaften und Grenzflächenkräfte von Stoffaggregationen in wirksame Beziehung mit chemischen und krystallographischen Ordnungskräften zu treten vermögen. Schon die Abgrenzung eines Kleinraumes vollzieht sich auf dieser Basis, wobei auch der Möglichkeit zur Entwicklung besonderer Hüllschichten eine gewisse Rolle zufallen mag. Die Ausbildung des Kleinraums ermöglicht dann zugleich die Auswirkung von orientierenden Kräften in der Hervorbringung gegliederter Somatoide.

7. Die Kleinkörper solcher Entstehungsart sind vielfach merkwürdig haltbare Gebilde. Einmal entstanden, können sie wohl gelegentlich noch spontane Umgruppierungs- oder Anpassungsprozesse im Innern durchmachen und dadurch Alterungserscheinungen zeigen, doch wurden bisher kaum jemals prinzipielle Umgestaltungen beobachtet. Infolgedessen bleiben selbst bei durchgreifender Umbildung ihres Materials durch topochemische Reaktionen Aussenform und Grundstruktur gewöhnlich vollständig bewahrt. Wiederholt wurde auch schon darauf aufmerksam gemacht, dass instabile Stoffarten in Gestalt von Somatoiden oft relativ haltbar werden. Wird die alte Form doch gesprengt, so lebt sie vielfach wenigstens in neuen regelmässigen Gestalten, die sich aus ihr entwickeln, erkennbar fort, wofür die Umsetzung von Kupfer(II)-hydroxyd-Somatoiden zu Kupfer(II)oxalat ein schönes Beispiel abgab.

Alle diese Eigentümlichkeiten bewirken, dass auch die Reaktionen selbst, die in Kleinkörpern ablaufen, in eigenartiger Weise „gesichert“ oder „gesteuert“ erscheinen. Hierbei spielt das topochemische Moment in Gestalt einer Lokalisierung der Vorgänge an bestimmten Strukturelementen der Reaktionsträger eine entscheidende Rolle, doch können die „Kleinraumreaktionen“ schon an sich als ein besonderer Typus topochemischer Prozesse gelten. In der Bildung und Betätigung von Reaktionskleinräumen aber, auf die hier das Augenmerk gelenkt werden sollte, offenbart sich ein Mittel der Natur, verschiedenartige Vorgänge und Faktoren zu geregelterm Zusammenwirken zu bringen. Man kann deshalb darin eines der Prinzipien sehen, durch welches die Bildung von „gestaltmässigen“ Ganzheiten ermöglicht wird, wie sie das Produkt fast aller genetischen Stoffbildung sind.

Inhaltsübersicht.

Einleitung: Kleinkörper als Reaktionskleinräume.

I. Bildung von Kleinkörpern aus Kupferverbindungen.

A. Abscheidungsformen von Kupferoxalat.

1. Fällung äquivalenter Cu^{++} und Ox^{--} -Lösungen. — Einfluss von Temperatur und Konzentration.

2. Diachrone Bildung.
 3. Verzögerung der Fällung durch Zusätze.
 4. Analytisches.
 5. Natur der Oxalatkörper.
- B. Umwandlung von Kupferoxalat in Hydroxyd.
1. Die Einwirkung von Natronlauge.
 2. Reaktionen an Hydroxydkörpern.
 - a) Rückbildung von Oxalat.
 - b) Einwirkung von Wasserstoffperoxyd.
 3. Struktur der Hydroxydkörper.
- C. Erzeugung und Eigenschaften von Kupferhydroxydkörpern aus anderen Verbindungen.
1. Versuche mit Schönit $[\text{K}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 + 6 \text{H}_2\text{O}]$
 2. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Körper aus basischem Nitrat $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2]$.
 3. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Körper aus basischem Carbonat $[\text{CuCO}_3 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2]$.

II. Wasserstoffperoxydkatalyse durch Kupferhydroxydkörper.

- A. Methodik
- B. Darstellung der Resultate.
- C. Katalytische Versuche.
1. Vergleichung der Hydroxydkörper verschiedenen Ursprungs.
 2. Änderung der Wirksamkeit bei Zerstörung der Kleinkörperstruktur.
 3. Einfluss der Alterung bei Hydroxydkörpern aus Oxalat.
 4. Vorbehandlung der Körper mit Wasserstoffperoxyd.
 5. Einfluss der Temperatur und des p_{H} des Reaktionsgemisches.
 6. Aktivität und Anhydrisierung der Hydroxydkörper.

Schluss.

Anorgan. Laboratorium der Universität Bern.

Vergleich von Kupferoxalat- mit Polyoxymethylen-Niederschlägen.

Bemerkung zu vorstehender Arbeit von *V. Kohlschütter*
und *H. Nitschmann*¹⁾

von **H. W. Kohlschütter.**

(27. IX. 31.)

V. Kohlschütter und *H. Nitschmann* benutzen zu ihren Versuchen über Kleinraum-Reaktionen in erster Linie Niederschläge von Kupferoxalat. Ihre Beschreibung derselben lenkt die Aufmerksamkeit noch einmal auf gewisse Beobachtungen an Poly-oxymethylen-Niederschlägen, welche von mir früher mitgeteilt wurden²⁾. Ein Vergleich der beiden unabhängig voneinander entstandenen und zunächst zusammenhanglos anmutenden Arbeiten bietet Gelegenheit, die Beziehungen zwischen morphologischen und konstitutionschemischen Bemühungen an festen Stoffen zu besprechen. Es scheint zweckmässig, diese Gelegenheit auszunützen, da die Kenntnis der fraglichen Zusammenhänge von praktischer Bedeutung sein kann.

¹⁾ Diese Arbeit wurde mir bei der Durchsicht des Manuskripts bekannt.

²⁾ A. 484, 155 (1930).

2. Diachrone Bildung.
 3. Verzögerung der Fällung durch Zusätze.
 4. Analytisches.
 5. Natur der Oxalatkörper.
- B. Umwandlung von Kupferoxalat in Hydroxyd.
1. Die Einwirkung von Natronlauge.
 2. Reaktionen an Hydroxydkörpern.
 - a) Rückbildung von Oxalat.
 - b) Einwirkung von Wasserstoffperoxyd.
 3. Struktur der Hydroxydkörper.
- C. Erzeugung und Eigenschaften von Kupferhydroxydkörpern aus anderen Verbindungen.
1. Versuche mit Schönit $[\text{K}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 + 6 \text{H}_2\text{O}]$
 2. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Körper aus basischem Nitrat $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2]$.
 3. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Körper aus basischem Carbonat $[\text{CuCO}_3 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2]$.

II. Wasserstoffperoxydkatalyse durch Kupferhydroxydkörper.

- A. Methodik
- B. Darstellung der Resultate.
- C. Katalytische Versuche.
1. Vergleichung der Hydroxydkörper verschiedenen Ursprungs.
 2. Änderung der Wirksamkeit bei Zerstörung der Kleinkörperstruktur.
 3. Einfluss der Alterung bei Hydroxydkörpern aus Oxalat.
 4. Vorbehandlung der Körper mit Wasserstoffperoxyd.
 5. Einfluss der Temperatur und des p_{H} des Reaktionsgemisches.
 6. Aktivität und Anhydrisierung der Hydroxydkörper.

Schluss.

Anorgan. Laboratorium der Universität Bern.

Vergleich von Kupferoxalat- mit Polyoxymethylen-Niederschlägen.

Bemerkung zu vorstehender Arbeit von *V. Kohlschütter*
und *H. Nitschmann*¹⁾

von **H. W. Kohlschütter.**

(27. IX. 31.)

V. Kohlschütter und *H. Nitschmann* benutzen zu ihren Versuchen über Kleinraum-Reaktionen in erster Linie Niederschläge von Kupferoxalat. Ihre Beschreibung derselben lenkt die Aufmerksamkeit noch einmal auf gewisse Beobachtungen an Poly-oxymethylen-Niederschlägen, welche von mir früher mitgeteilt wurden²⁾. Ein Vergleich der beiden unabhängig voneinander entstandenen und zunächst zusammenhanglos anmutenden Arbeiten bietet Gelegenheit, die Beziehungen zwischen morphologischen und konstitutionschemischen Bemühungen an festen Stoffen zu besprechen. Es scheint zweckmässig, diese Gelegenheit auszunützen, da die Kenntnis der fraglichen Zusammenhänge von praktischer Bedeutung sein kann.

¹⁾ Diese Arbeit wurde mir bei der Durchsicht des Manuskripts bekannt.

²⁾ A. 484, 155 (1930).

Bei der Erforschung solcher Stoffe, die nur als feste (krystalline oder amorphe) Aggregate zugänglich sind, herrscht heute vielfach folgende Situation: Auf der einen Seite wird versucht, sämtliche Eigenschaften des Stoffes durch eine Konstitutionsbestimmung seiner Molekel zu erklären; aus dieser sollen u. U. auch die Eigentümlichkeiten seiner Aggregationsform folgen. Auf der andern Seite wird ausgegangen von der Aggregationsform und geprüft, was diese etwa über den Chemismus des Stoffes aussagen kann. Beide Untersuchungsweisen, die konstitutions-chemische und die morphologische, erstreben dabei die lückenlose Verbindung von Vorgängen im Gebiet molekularer mit solchen im Gebiet sichtbarer Dimensionen; sie beginnen aber sozusagen an entgegengesetzten Enden. Liegen einheitliche Krystalle vor, oder handelt es sich um einfache Krystallisationsprozesse, dann reichen die Mittel der chemischen Krystallographie heute schon sehr weit dazu aus, die Verknüpfung von chemischer (molekularer) Konstitution und (sichtbarer) Aggregationsform von beiden Seiten her zu erzielen. Für alle Fälle komplizierterer Aggregate und Aggregationsprozesse müssen jedoch besondere, vor allem systematische Erfahrungen erst noch gesammelt werden. Die Versuche an Kupferoxalat-Fällungen einerseits, an Poly-oxymethylen-Fällungen anderseits zeigen, in welch verschiedenem Zusammenhang und wie übereinstimmend das geschehen kann.

I. Allgemeiner Vergleich: Die Fällung von Kupferoxalat dient bei *K.* und *N.* als günstiges Beispiel zum Studium der auf kleine Reaktionsbereiche verteilten Umsetzungen fester Stoffe. Diese „Kleinraum-Reaktionen“ spielen in vielen andern Stoffsystemen eine Rolle; deshalb beanspruchen hier die morphologischen Eigentümlichkeiten der Produkte, welche sich von System zu System wiederholen können, sozusagen primäres Interesse gegenüber ihrer speziellen chemischen Konstitution. Die Struktur der mikroskopisch abgrenzbaren Teilchen, der sog. Klein-Körper, wird aufgeklärt und beschrieben durch die Bedingungen, unter denen sie entstehen, und durch die Reaktionen, welche sich weiter an ihnen abspielen. Diese Teilchen und ihre Umsetzungsprodukte erweisen sich dabei als organisierte Körper, die nicht wie einheitliche Krystalle durch chemische und geometrische Rationalitätsbeziehungen befriedigend zu kennzeichnen, trotzdem aber streng reproduzierbar sind (Somatoide).

Zu Produkten von gleichem morphologischem Charakter und gleicher Kompliziertheit kann man kommen, wenn konz. Schwefelsäure auf konz. Formaldehydlösung einwirkt. Dabei entstehen feste hochpolymere Poly-oxymethylene, deren Eigenschaften mit den Fällungsbedingungen in bestimmten Grenzen variieren und die gewöhnlich als α -, β -, γ -Poly-oxymethylene unterschieden werden. Die Konstitution dieser Stoffe haben *H. Staudinger* und Mitarbeiter mit Hilfe chemischer¹⁾ und röntgenographischer²⁾ Methoden in bekannter Weise aufgeklärt. Zum Verständnis sämtlicher Erscheinungen aber, die gerade bei den aus Lösung erhaltenen hochpolymeren Poly-oxymethylenen auftreten, war es nötig, der chemischen eine morphologische Untersuchung anzuschließen. Es lagen also in den Poly-oxymethylen-Niederschlägen Objekte vor, an denen die Verknüpfung allgemeiner morphologischer mit speziellen chemischen Erfahrungen unmittelbar versucht werden musste. Beispiele wie die Kupferoxalat-Körper hätten dazu als Modelle dienen können; ihnen gegenüber erlauben allerdings die Poly-oxymethylen-Körper in höherem Masse eine konstitutions-chemische Diskussion der Erscheinungen. Bei der offensichtlichen Verwandtschaft der Aggregationsprozesse im einen und im andern Stoffsystem liegt es nahe, Kenntnisse über Polymerisations- und Kondensationsvorgänge bei Poly-oxymethylenen auf Kupferoxalat und -hydroxyd zu übertragen; das ist formelmässig möglich. Alle Erfahrung lehrt hingegen, dass der Übergang von morphologischem auf konstitutions-chemisches Wissensgebiet mit besonderer Vorsicht und in allen Fällen nur anhand von Spezialuntersuchungen geschehen darf.

¹⁾ *H. Staudinger* und *M. Lütthy*, *Helv.* **8**, 41; 65; 67 (1925). Vgl. die zusammenfassende Darstellung von *H. Staudinger* und Mitarbeitern, *A.* **474**, 45 (1929).

²⁾ *H. Staudinger*, *H. Johner*, *R. Signer*, *G. Mie* und *J. Hengstenberg*, *Z. physikal. Ch.* **126**, 425 (1925).

II. Spezieller Vergleich: Die Gesetzmässigkeiten bei morphologischen Effekten werden im allgemeinen dann deutlich, wenn man gleiche Phänomene bei chemisch ganz verschiedenen Stoffen nebeneinander stellt. Photo 9 auf Tafel I in A. 484, S. 155¹⁾ zeigt eine Fällungsform von β -Poly-oxymethylen, die bei der Einwirkung von 0,4 Vol. konz. Schwefelsäure auf konz. Formaldehydlösung und einer Fällungstemperatur von 25° entsteht. Photo I auf Tafel I in Helv. 14 S. 1215 (1931) zeigt eine Fällungsform von Kupferoxalat bei 25°. Für beide Fällungsformen ist die sphärolithartige Struktur der mikroskopisch abgrenzbaren Einzelteilchen charakteristisch. Diese Parallelität kann als erster Anhaltspunkt eines Vergleiches dienen; bei genauem Zusehen erstreckt sich dann die Übereinstimmung über sehr viele Einzelheiten. Aus dem auf beiden Seiten vorliegenden Beobachtungsmaterial seien hier jedoch nur drei Punkte hervorgehoben, welche allgemeineres Interesse beanspruchen:

a) Durch systematische Variation der Fällungsbedingungen (Temperatur und Konzentration) kommt man bei Kupferoxalat wie bei Poly-oxymethylen zu Reihen von Aggregationsformen, welche Übergänge zwischen Geltropfen und regelmässigen Einkristallen mit den für diese Extreme charakteristischen Merkmalen enthalten. Vgl. Photo 1 bis 8 auf Tafel I und Fig. 1 Helv. 14, S. 1215 (1931) (Kupferoxalat) mit Photo 1 bis 3 von Fig. 1 in dieser Bemerkung (Poly-oxymethylen). Die Übergänge sind schon bei einem flüchtigen Überblick über die Bilder, ohne genaue Kenntnis des Textes zu erkennen.

Die einzelnen Glieder dieser Reihen sind das Produkt der jeweiligen Fällungsbedingungen; sie gehen nicht nachträglich ineinander über. Sie verhalten sich zueinander wie die Glieder einer homologen Reihe von Kohlenstoffverbindungen und werden deshalb auch als „homologe Bildungsformen“²⁾ bezeichnet. Der Gang der Eigenschaften innerhalb der Reihe ist ein Hilfsmittel zur Erkennung ihrer Beschaffenheit.

b) Besonders bemerkenswert sind in diesen Reihen homologer Bildungsformen die Teilchen, welche die Merkmale eines Geltropfens (Plastizität, Wirkung der Oberflächenkräfte etc.) und gleichzeitig die Merkmale von Krystallen (polygonale Begrenzung, gesetzmässige Zwillingsbildung etc.) aufweisen. Vgl. Photo 5, 6 und 7 auf Tafel I in Helv. 14, S. 1215 (Kupferoxalat) mit Bild 1, 2 und 3 von Fig. 1 (Poly-oxymethylen)³⁾. Speziell

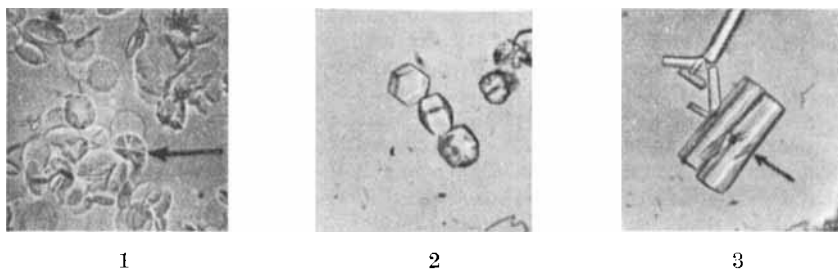


Fig. 1.

Photo 5 und 6 (Kupferoxalat) zeigen an plastischen, durch Oberflächenkräfte geformten Teilchen beginnende Ausbildung von Ecken und Kanten. Bild 1 (Poly-oxymethylen) zeigt plastisch runde Scheiben mit deutlicher Zwillingsbildung; der Pfeil weist darauf hin. Bild 2 (Poly-oxymethylen) zeigt polygonal begrenzte Teilchen mit hexagonaler Symmetrie, deren Kanten und Flächen durchgebogen, bezw. stark gewölbt sind.

¹⁾ Die Seitenzahlen beziehen sich auf den Beginn des Textes.

²⁾ V. Kohlschütter, *VI. Sedelinovich*, Z. El. Ch. 29, 307 (1923).

³⁾ Der leichteren Übersicht wegen sind diese 3 Mikrophotographien (Vergrösserung 275fach) aus den Tabellen in A. 484, 155 (1930) herausgenommen und hier noch einmal reproduziert worden.

Man hat es hier mit Teilchen zu tun, die äusserlich den Eindruck regelmässiger Krystalle erwecken, deren übriges Verhalten jedoch erkennen lässt, dass im Innern durchaus noch nicht, oder nicht mehr die der äussern Form entsprechende Ordnung herrscht, ohne dass von Pseudomorphosen die Rede zu sein braucht. Auch die umgekehrten Verhältnisse kommen vor. Solche Erscheinungen erinnern an die zahlreichen und vielseitigen Beobachtungen an Krystallen von Eiweissstoffen¹⁾. Da diese aus empfindlichen Substanzen aufgebaut sind, deren chemische Veränderungen mit tiefgreifenden morphologischen Änderungen gekoppelt sein können, wird gelegentlich geprüft werden müssen, wie weit die einfachen, beständigen Stoffe Möglichkeiten der Aggregationsweise lehren. Die Eigenschaft, Quellungserscheinungen bei ausgesprochen krystalliner Struktur zu zeigen, scheint vornehmlich bei solchen Stoffen aufzutreten, die konstitutions-chemisch als hochmolekular zu bezeichnen sind; vgl. Graphitsäure²⁾.

c) Die chemische Beschreibung eines Stoffes wird naturgemäss erschwert, wenn er in komplizierteren Aggregationsformen erscheint, weil dann zu den durch die molekulare Konstitution bedingten Eigenschaften morphologisch bedingte Eigenschaften hinzukommen können. Diese sind von jenen nicht ohne weiteres zu trennen; sie überlagern sich nicht, sondern bedingen sich u. U. gegenseitig. Geht nun eine Untersuchung von rein konstitutions-chemischen Überlegungen aus, dann wird sie zunächst begreiflicher Weise versuchen, den Stoff in Form einfacher und gut ausgebildeter Krystalle zu erhalten. Im Fall der Poly-oxymethylenfällungen z. B. gelingt das bei passender Wahl der Fällungsbedingungen gut, wie Bild 3 in Fig. 1 zeigt; im Gegensatz zu andern Stoffen tritt gerade bei den Poly-oxymethylenen das hohe Ordnungsvermögen der Substanz, welches durch den besonderen Bau ihrer fadenförmigen Molekeln bedingt ist³⁾, bei allen Aggregationsvorgängen sehr in den Vordergrund. In vielen anderen Fällen dagegen besteht diese Möglichkeit und auch die Absicht, den Komplikationen der Aggregationsweise auszuweichen, nicht. Dann müssen morphologische Methoden beigezogen werden. Vgl. dazu etwa die Chemie der Aluminiumhydroxyde⁴⁾. Hier verhindert die „igelartige“ Struktur des $\text{Al}(\text{OH})_3$ ⁵⁾ die raumgitterartige Ordnung bei der Fällung; es besteht die Notwendigkeit, den empfindlichen Chemismus dieser Verbindung in Form amorpher gelartiger Niederschläge oder, was als besonders günstig angesehen werden muss, an mikroskopisch abgrenzbaren Einzelteilchen, sog. Somatoiden⁶⁾ zu studieren. Die Kleinraum-Reaktionen am Kupferoxalat bzw. Kupferhydroxyd sowohl wie die Fällungsformen der Poly-oxymethylene liefern dazu modellmässiges Anschauungsmaterial. Vgl. z. B. Photo 17 und 18 auf Tafel II in A. 484, 155 (Somatoide von Polyoxymethylen) mit Tafel I in Helv. 14, S. 3 (Somatoide von Aluminiumhydroxyd).

Freiburg i. Br., Chemisches Institut d. Universität.

¹⁾ Vgl. A. F. W. Schimper, Z. Kryst. 5, 131 (1881); W. I. Schmidt, Die Bausteine des tierischen Körpers im polarisierten Licht, Bonn 1924, S. 450. Dort sind weitere Literaturangaben zu finden.

²⁾ H. Thiele, die Micellarstruktur der Graphitsäure, Koll. Z. 56, 129 (1931).

³⁾ H. Staudinger, R. Signer, Z. Kryst. 70, 193 (1929).

⁴⁾ Helv. 14, 3 (1931).

⁵⁾ F. Haber, Naturwissenschaften 13, 1007 (1925).

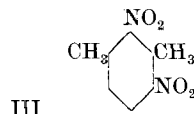
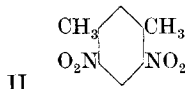
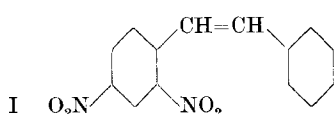
⁶⁾ Tafel I zu Helv. 14, 3 (1931).

Über Kondensationsprodukte aus Dinitro-xylool und Aldehyden

von Paul Ruggli, A. Zimmermann und R. Thouway.

(24. VIII. 31.)

Das o,p-Dinitro-toluol vermag bekanntlich¹⁾ mit Aldehyden Kondensationsprodukte zu bilden, welche in die Klasse der nitrierten Stilbene gehören; mit Benzaldehyd wird z. B. das 2,4-Dinitro-stilben (I) erhalten. Wir haben einige analoge Kondensationen mit 4,6-Dinitro-1,3-xylool ausgeführt, da die hierbei entstehenden „Doppel-stilbene“²⁾ mit Rücksicht auf die in der folgenden Mitteilung beschriebenen Ringschlussreaktionen wie auch in anderer Hinsicht Interesse verdienen.



Die Nitrierung des m-Xylols ist von *R. Fittig* und *J. Velguth*³⁾ und später von *G. Errera* und *R. Maltese*⁴⁾ beschrieben worden. Es entsteht ein Gemisch von 4,6-Dinitro-1,3-xylool (II) und 2,4-Dinitro-1,3-xylool (III). Wir können die Angabe der letztgenannten Autoren bestätigen, dass sich aus diesem Gemisch durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol etwa ein Drittel der Gesamtausbeute leicht als reines 4,6-Dinitro-1,3-xylool (II) gewinnen lässt, worüber im experimentellen Teil genauere Angaben gemacht werden. Die übrigen zwei Drittel bleiben ein Gemisch, das mit einfachen Mitteln nicht zu trennen ist. Auch das Impfen übersättigter Lösungen mit reiner Substanz führt wegen der leichten Krystallisation beider Bestandteile nicht zum Ziel⁵⁾. Der Schmelzpunkt der andern Komponente (2,4-Dinitro-1,3-xylool) wurde von *Errera* und *Maltese* an einem herausgenommenen Krystallblättchen bestimmt; die Struktur ging aus der weiteren Nitrierbarkeit des Gemisches zu einheitlichem 2,4,6-Trinitro-1,3-xylool hervor.

¹⁾ *J. Thiele* und *R. Escapes*, *B.* **34**, 2842 (1901). Weitere Verbindungen sind namentlich von *P. Pfeiffer* und seinen Mitarbeitern dargestellt worden.

²⁾ Vgl. hierzu *W. Borsche*, *A.* **386**, 351 (1911). Ein nitro-freies Doppel-stilben, und zwar die p-Verbindung, ist von *H. Kauffmann*, ausgehend vom Terephthalaldehyd, dargestellt worden. *B.* **50**, 515 (1917).

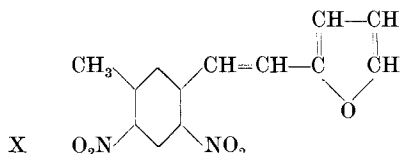
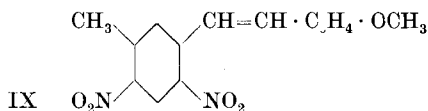
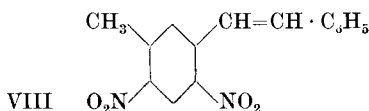
³⁾ *A.* **148**, 4 (1868).

⁴⁾ *G.* **33**, II. 277 (1903).

⁵⁾ Die Substanzen sind mit Wasserdampf flüchtig; ob darauf eine Trennung begründet werden kann, wurde noch nicht untersucht, da eine solche für unsere Zwecke nicht mehr nötig war.

Aus den Mutterlaugen des Benzaldehyd-Kondensationsproduktes (IV) liess sich in kleiner Menge und nach wiederholtem Umkrystallisieren auch das einseitige Kondensationsprodukt (VIII) isolieren¹⁾. Es wurde daher versucht, durch direkte Anwendung von einer Molekel oder noch weniger Aldehyd solche Substanzen präparativ darzustellen. Mit Benzaldehyd erhält man hier wohl einheitlich aussehende Substanzen, doch geht aus den wechselnden Schmelzpunkten und der Analyse hervor, dass Gemische vorliegen, die auch doppelseitiges Kondensationsprodukt enthalten.

Etwas besser verläuft die einseitige Kondensation — vom Anthrachinon-aldehyd abgesehen — mit weniger als einem Mol Anis-aldehyd oder Furfurol, doch geht aus den zu hohen Kohlenstoffwerten für diese Substanzen (IX und X) hervor, dass sie eine Beimischung von doppelseitigem Kondensationsprodukt enthalten.



Negative Resultate erhielten wir unter den gewählten Versuchsbedingungen mit Ketonen (Acetophenon, Benzophenon, Benzophenonchlorid, Benzil), ferner mit o-Nitrobenzaldehyd und Önanthol. Verharzung trat ein mit Zimtaldehyd, Monobrom-zimtaldehyd und p-Dimethylamino-benzaldehyd.

Stärker alkalische Kondensationsmittel wie z. B. Natrium-äthylat lassen sich nicht verwenden. Sie reagieren bereits mit Dinitro-xylol allein unter Bildung eines Harzes, aus dem sich ein gelber amorpher, beim Erhitzen verpuffender Körper isolieren lässt, der wahrscheinlich dem Typus eines hochpolymeren Nitro-azoxy-stilben-farbstoffs nahesteht.

Experimenteller Teil.

Dinitro-m-xylol.

Die Darstellung erfolgt nach *G. Errera* und *R. Maltese*²⁾. Ein Stutzen mit 100 cm³ konz. Salpetersäure, spez. Gew. 1,48, wird in eine Kältemischung gestellt und unter mechanischem Rühren aus einem Tropftrichter 40 cm³ m-Xylol in 30 bis 40 Minuten zugetropft. Darauf lässt man die Flüssigkeit noch eine Viertelstunde in der Kälte und drei Tage bei Zimmertemperatur stehen, wobei sich bisweilen schon grosse sechseckige Tafeln der 4,6-Dinitro-verbindung abscheiden.

¹⁾ Vgl. auch *W. Borsche*, A. **386**, 360 (1911).

²⁾ *G.* **33**, II. 277 (1903).

Zwei solche Ansätze werden unter gutem Rühren in 2 Liter kaltes Wasser gegossen; das zunächst ausfallende Öl erstarrt rasch zu einer festen Krystallmasse. Diese wird abgesaugt und mit 100 cm³ Abfallalkohol, dann ohne Filtration unter weiterem Zusatz von 200 cm³ Wasser mehrere Minuten gründlich verrieben. Nach nochmaligem Absaugen lässt man die Substanz zweckmässig einige Tage ausgebreitet an der Luft trocknen und erhält aus einer solchen Doppelportion etwa 120 g Rohprodukt.

Soll das Gemisch ohne weiteres zur Kondensation verwendet werden, so wird es — hauptsächlich zur Entfernung der letzten Wasserreste — aus 250 cm³ Alkohol umkrystallisiert.

Zur Fraktionierung löst man das Rohprodukt (etwa 120 g) nach mehrtägigem Trocknen an der Luft in 300 cm³ Alkohol auf dem Wasserbad, wobei man die Temperatur nur bis 60° steigen lässt. Dann lässt man die Lösung in einem bedeckten Becherglas eine Stunde ruhig stehen und saugt die gebildeten Nadeln (A) aus der noch nicht ganz erkalteten Flüssigkeit möglichst rasch ab, während das Filtrat sofort weiter krystallisiert.

Die Krystalle A wiegen etwa 66 g und zeigen noch einen sehr unscharfen Schmelzpunkt (50—80°). Man löst sie im Becherglas wieder in 300 cm³ Alkohol, diesmal kochend unter Lösung aller Krystallkeime, lässt eine Stunde stehen und saugt die sehr einheitlich aussehende Krystallmasse (A₁) wieder rasch ab. So erhält man 34 g einer Fraktion A₁ vom Smp. 89—93°, die ein für präparative Zwecke genügend reines 4,6-Dinitro-1,3-xylol ist und nach nochmaligem Umkrystallisieren auch den definitiven Smp. 93° zeigt.

Alle Filtrate lässt man über Nacht stehen und saugt die Krystalle (B) ab, welche aus einer Mischung von 4,6- und 2,4-Dinitro-1,3-xylol bestehen. Die erstere Verbindung scheint nach den Ergebnissen der Kondensation auch hier etwas zu überwiegen.

Die Mutterlaugen geben nach völligem Abdestillieren des Alkohols und schliesslich offenem Eindampfen auf dem Wasserbad eine dritte halbfeste Fraktion (C), die nach dem Erkalten auf Ton gepresst wird, um sie von flüssigen Anteilen zu befreien.

*Kondensation von 4,6-Dinitro-1,3-xylol mit 2 Mol Benzaldehyd;
1,3-Distyryl-4,6-dinitro-benzol (Formel IV).*

100 g Dinitro-xylol werden mit 110 cm³ Benzaldehyd und 4 cm³ Piperidin 8 Stunden im Kolben mit Steigrohr im Paraffinbad auf 145—160° erhitzt, wobei man die Temperatur vorwiegend zwischen 150 und 155° hält. Durch das bei der Kondensation ausgeschiedene Wasser tritt nach 2 bis 3 Stunden starkes Stossen ein. Man entfernt daher das Steigrohr für eine Viertelstunde, um das Wasser wegzukochen; alsdann setzt man weitere 4 cm³ Piperidin zu.

Nach insgesamt 8 Stunden giesst man den heissen Inhalt in eine Schale. Ist man von einheitlichem 4,6-Dinitro-1,3-xylol ausgegangen, so erstarrt die Flüssigkeit sofort zu einer hellbraunen Krystallmasse, die aus Benzol oder Eisessig umkrystallisiert wird. Die Ausbeute beträgt 144 g oder 75% der Theorie.

Ist man von der Gemisch-Fraktion B ausgegangen, so erhält man ein dunkles, noch stark nach Benzaldehyd riechendes Öl, das erst nach stundenlangem Stehen bzw. über Nacht teilweise erstarrt. Es ist in diesem Falle zweckmässiger, die noch heisse Flüssigkeit unter Rühren allmählich mit kleinen Mengen Alkohol zu versetzen, wobei sich ein dunkler Krystallbrei bildet. Nachdem insgesamt 300 cm³ Alkohol zugesetzt sind, werden die Krystalle abgesaugt, nochmals mit 200 cm³ Alkohol verrieben und wieder abgesaugt. Schliesslich kocht man sie mit 400 cm³ Alkohol aus und saugt heiss oder kalt ab. Man erhält so 60 g einer noch unreinen dunkelbraunen Krystallmasse, die aus der 12- bis 15-fachen Menge Benzol umkrystallisiert wird. Die Ausbeute beträgt 40 g. Ist man vom gewöhnlichen Dinitro-xylol-Gemisch (einmal aus Alkohol umkrystallisiert) ausgegangen, so beträgt sie 60 g. Alle Produkte wurden durch die Mischprobe und andere Eigenschaften mit dem aus einheitlichem 4,6-Dinitro-xylol erhaltenen Präparat identifiziert.

Falls man den zum Waschen und Auskochen verwendeten Alkohol, der auch noch Benzaldehyd enthält, teilweise abdestilliert, kann man neben schwarzem Harz auch Krystallblättchen von 2,4-Dinitro-1,3-xylol isolieren.

Das Di-styryl-dinitro-benzol ist in den meisten höher siedenden Lösungsmitteln gut löslich, am besten in den Benzolkohlenwasserstoffen. Beim Arbeiten in grösserem Masstabe wird es daher aus dem billigen Benzol umkrystallisiert, doch muss die Mutterlauge abdestilliert werden, da es auch kalt nennenswert löslich ist. Am schönsten krystallisiert es aus der 20- bis 25-fachen Menge Eisessig. Man erhält grosse hellbraune bis braungelbe spiessige Krystalle oder dicke Prismen, die bisweilen einen violettbraunen Oberflächenglanz zeigen. Das Pulver ist gelb. Der Schmelzpunkt liegt bei 186°.

4,330 mg Subst. gaben 11,220 mg CO₂ und 1,790 mg H₂O

3,668 mg Subst. gaben 0,2627 cm³ N₂ (23°, 708 mm)

C₂₂H₁₆O₄N₂ Ber. C 70,95 H 4,33 N 7,53%

Gef. „ 70,69 „ 4,62 „ 7,69%

Bei der Darstellung der Substanz konnte aus dem alkoholischen Filtrat und den letzten Anteilen der Benzol- und Eisessig-Mutterlauge in kleiner Menge ein hellgelbes Nebenprodukt isoliert werden, das nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Essigester oder Eisessig den Smp. 142° (W. Borsche: 145°) zeigte. Nach der Stickstoffbestimmung liegt das einseitige Kondensationsprodukt VIII vor.

0,3847 g Subst. gaben 22,13 cm³ N₂ (10°, 732 mm)

C₁₅H₁₂O₄N₂ Ber. N 9,86 Gef. N 9,77%

*Kondensation von 4,6-Dinitro-1,3-xylyl mit 2 Mol Anisaldehyd;
1,3-Di-(p-methoxy-styryl)-4,6-dinitro-benzol (Formel V).*

3,92 g reines 4,6-Dinitro-1,3-xylyl (0,02 Mol) und 4,84 cm³ Anisaldehyd (0,04 Mol) wurden mit 10 Tropfen Piperidin versetzt und mit aufgesetztem Steigrohr im Paraffinbad 8 Stunden auf 150° erhitzt. Beim Ausgießen in eine Schale erstarrte die Masse zu einem Krystallbrei, der nach wiederholtem Auskochen mit Alkohol 7 g rot-braunes Krystallpulver hinterliess.

Die Substanz wurde aus Eisessig, dann aus Nitrobenzol umkrystallisiert und nach dem Waschen mit Alkohol auf dem Wasserbad getrocknet. Prachtvolle scharlachrote Nadelchen vom Smp. 179°.

4,160 mg Subst. gaben 10,235 mg CO₂ und 1,790 mg H₂O

4,315 mg Subst. gaben 0,2626 cm³ N₂ (18°, 707 mm)

C₂₄H₂₀O₈N₂ Ber. C 66,65 H 4,66 N 6,48%

Gef. „ 67,12 „ 4,82 „ 6,64%

Einseitige Kondensation mit Anisaldehyd; 1-Methyl-3-(p-methoxy-styryl)-4,6-dinitro-benzol (Formel IX).

19,6 g Dinitro-xylyl (0,1 Mol) wurden mit 6,06 cm³ Anisaldehyd (0,05 Mol statt der berechneten 0,1 Mol) und 8 Tropfen Piperidin drei Stunden auf 140 bis 150° erwärmt. Nach dem Erkalten erstarrte die Masse zu einem orangen Krystallbrei, der zur Entfernung von Dinitro-xylyl viermal mit je 50 cm³ Alkohol ausgekocht wurde. Das Ungelöste wurde viermal aus Eisessig umkrystallisiert und ergab orange Kryställchen vom konstanten Schmelzpunkt 148°.

4,335 mg Subst. gaben 9,935 mg CO₂ und 1,810 mg H₂O

5,450 mg Subst. gaben 0,4385 cm³ N₂ (23°, 710 mm)

C₁₈H₁₄O₅N₂ Ber. C 61,13 H 4,49 N 8,92%

Gef. „ 62,52 „ 4,67 „ 8,67%

*Kondensation von 4,6-Dinitro-1,3-xylyl mit 2 Mol Furfurol;
1,3-Di-(furyl-äthylenyl)-4,6-dinitro-benzol (Formel VI).*

3,92 g reines 4,6-Dinitro-1,3-xylyl (0,02 Mol) wurden mit 3,3 cm³ Furfurol (0,04 Mol) und 5 Tropfen Piperidin am Steigrohr 9 Stunden auf 120° erwärmt. Schon in der Wärme schieden sich Krystalle ab, und beim Erkalten wurde die ganze Masse fest. Nach wiederholtem Auskochen mit Alkohol hinterblieb ein braunes Pulver, das nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Nitrobenzol und dann aus Eisessig tief bordeauxrote Nadelchen bildete.

Die Substanz wurde mit Alkohol gewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet; sie zeigte den Smp. 235°.

4,210 mg Subst. gaben 9,480 mg CO₂ und 1,360 mg H₂O

4,550 mg Subst. gaben 1,3459 cm³ N₂ (18°, 705 mm)

C₁₈H₁₂O₆N₂ Ber. C 61,35 H 3,43 N 7,95%

Gef. „ 61,43 „ 3,12 „ 8,27%

Die einseitige Kondensation von 3,92 g Dinitro-xylyl mit 1,4 cm³ Furfurol (ber. 1,65 cm³) gab nach Entfernung des alkohol-löslichen Anteils braune Nadeln aus Eisessig;

Smp. nach dreimaligem Umkrystallisieren konstant bei 138°. Auch hier scheint nach dem zu hohen C-Wert etwas doppelseitiges Kondensationsprodukt beigemischt.

$C_{13}H_{10}O_5N_2$	Ber. C 56,93	H 3,67	N 10,22%
Gef. „	58,42	„ 3,99	„ 10,03%

Kondensation von 4,6-Dinitro-1,3-xylo! mit Anthrachinon-2-aldehyd; 1-Methyl-3-(anthrachinonyl-äthenyl)-4,6-dinitro-benzol (Formel VII).

1,96 g 4,6-Dinitro-1,3-xylo! (0,01 Mol) und 4,72 g Anthrachinon-2-aldehyd (0,02 Mol, da eine doppelseitige Kondensation versucht werden sollte) wurden in 10 cm³ Nitrobenzol bei 120° gelöst und mit 5 Tropfen Piperidin versetzt. Darauf wurde die Flüssigkeit eine Stunde¹⁾ auf 130—140° erwärmt, wobei sich schon in der Wärme Krystalle ausscheiden.

Die Masse erstarrte beim Ausgießen in eine Schale zu einem Krystallbrei, der nach Erkalten vom Nitrobenzol abgesaugt und mit Alkohol ausgekocht wurde. Aus dem Alkohol krystallisierte der unangegriffene Teil des Anthrachinon-aldehyds wieder aus.

Das Kondensationsprodukt, welches in einer Ausbeute von 2,6 g erhalten wurde, wurde zweimal aus Nitrobenzol von 140° umkrystallisiert, mit Alkohol ausgewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet. Es war ein braungelbes Krystallpulver vom Smp. 277°.

4,255 mg Subst.	gaben 10,500 mg CO ₂ und 1,370 mg H ₂ O
4,185 mg Subst.	gaben 0,2405 cm ³ N ₂ (17°, 707 mm)
$C_{23}H_{14}O_6N_2$	Ber. C 66,65 H 3,40 N 6,76%
Gef. „	67,32 „ 3,60 „ 6,29%

Der etwas zu hohe Kohlenstoff- und zu niedrige Stickstoffwert scheint auf spurenweise Beimischung eines doppelseitigen Kondensationsproduktes hinzuweisen.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

Über Isatogene aus 4,6-Dinitro-1,3-xylo!

(VIII. Mitteilung²⁾ über Isatogene)

von Paul Ruggli und René Thouvay.

In der vorangehenden Arbeit³⁾ sind einige Kondensationen von 4,6-Dinitro-1,3-xylo! mit Aldehyden beschrieben worden, die zur Bildung von o-nitrierten „Doppelstilbenen“ führten. In der vorliegenden Arbeit wird über Versuche berichtet werden, dieselben durch Ringschluss in Isatogene überzuführen. Aus dem Kondensationsprodukt von Dinitro-xylo! mit zwei Mol Benzaldehyd, dem 1,3-Di-styryl-4,6-dinitro-benzol (I), könnte bei doppeltem Isatogen-

¹⁾ Versuche bei höherer Temperatur und mit längerer Dauer gaben dunkle Harze.

²⁾ VII. Mitteilung: P. Ruggli und A. Disler, Helv. **10**, 938 (1927).

³⁾ Helv. **14**, 1250 (1931).

Smp. nach dreimaligem Umkrystallisieren konstant bei 138°. Auch hier scheint nach dem zu hohen C-Wert etwas doppelseitiges Kondensationsprodukt beigemischt.

$C_{13}H_{10}O_5N_2$	Ber. C 56,93	H 3,67	N 10,22%
Gef. „	58,42	„ 3,99	„ 10,03%

Kondensation von 4,6-Dinitro-1,3-xylo! mit Anthrachinon-2-aldehyd; 1-Methyl-3-(anthrachinonyl-äthenyl)-4,6-dinitro-benzol (Formel VII).

1,96 g 4,6-Dinitro-1,3-xylo! (0,01 Mol) und 4,72 g Anthrachinon-2-aldehyd (0,02 Mol, da eine doppelseitige Kondensation versucht werden sollte) wurden in 10 cm³ Nitrobenzol bei 120° gelöst und mit 5 Tropfen Piperidin versetzt. Darauf wurde die Flüssigkeit eine Stunde¹⁾ auf 130—140° erwärmt, wobei sich schon in der Wärme Krystalle ausscheiden.

Die Masse erstarrte beim Ausgießen in eine Schale zu einem Krystallbrei, der nach Erkalten vom Nitrobenzol abgesaugt und mit Alkohol ausgekocht wurde. Aus dem Alkohol krystallisierte der unangegriffene Teil des Anthrachinon-aldehyds wieder aus.

Das Kondensationsprodukt, welches in einer Ausbeute von 2,6 g erhalten wurde, wurde zweimal aus Nitrobenzol von 140° umkrystallisiert, mit Alkohol ausgewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet. Es war ein braungelbes Krystallpulver vom Smp. 277°.

4,255 mg Subst.	gaben 10,500 mg CO ₂ und 1,370 mg H ₂ O
4,185 mg Subst.	gaben 0,2405 cm ³ N ₂ (17°, 707 mm)
$C_{23}H_{14}O_6N_2$	Ber. C 66,65 H 3,40 N 6,76%
Gef. „	67,32 „ 3,60 „ 6,29%

Der etwas zu hohe Kohlenstoff- und zu niedrige Stickstoffwert scheint auf spurenweise Beimischung eines doppelseitigen Kondensationsproduktes hinzuweisen.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

Über Isatogene aus 4,6-Dinitro-1,3-xylo!

(VIII. Mitteilung²⁾ über Isatogene)

von Paul Ruggli und René Thouvay.

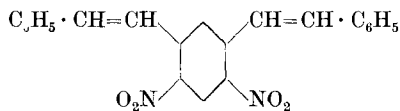
In der vorangehenden Arbeit³⁾ sind einige Kondensationen von 4,6-Dinitro-1,3-xylo! mit Aldehyden beschrieben worden, die zur Bildung von o-nitrierten „Doppelstilbenen“ führten. In der vorliegenden Arbeit wird über Versuche berichtet werden, dieselben durch Ringschluss in Isatogene überzuführen. Aus dem Kondensationsprodukt von Dinitro-xylo! mit zwei Mol Benzaldehyd, dem 1,3-Di-styryl-4,6-dinitro-benzol (I), könnte bei doppeltem Isatogen-

¹⁾ Versuche bei höherer Temperatur und mit längerer Dauer gaben dunkle Harze.

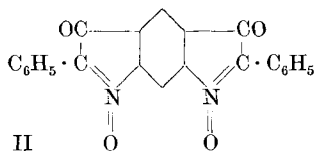
²⁾ VII. Mitteilung: P. Ruggli und A. Disler, Helv. **10**, 938 (1927).

³⁾ Helv. **14**, 1250 (1931).

Ringschluss eine Substanz vom Typus II erwartet werden; wir haben aber bisher nur einseitige Isatogene erhalten. Die Bildung des zweiten Ringes bietet einige Schwierigkeiten und wird weiterhin bearbeitet.



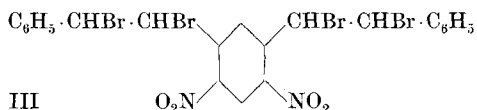
I



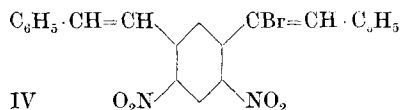
II

Die Überführung o-nitrierter Stilbene in Isatogene¹⁾ verläuft meist derart, dass man zwei Atome Halogen an die Doppelbindung anlagert und durch stufenweise Abspaltung von Halogenwasserstoff zum Mono-halogen-stilben und weiter zum entsprechenden Tolan-derivat gelangt. Der folgende Ringschluss zum Isatogen ist bis jetzt auf drei Arten erreicht worden: durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure (A. v. Baeyer), durch Pyridin mit oder ohne Belichtung (P. Pfeiffer) und durch Einwirkung von Nitrosobenzol (L. Alessandri)²⁾. Die Pyridin-Licht-Methode hat sich bis jetzt als die fruchtbarste erwiesen, zumal sie in vielen Fällen nicht der Isolierung des Tolans bedarf, sondern oft schon mit den vorher genannten halogenierten Vorprodukten ausführbar ist.

Wenn man das farblose Tetrabromid (III)³⁾ des Distyryl-dinitrobenzols mit Pyridin kocht, so sind verschiedene Reaktionen möglich; solche Bromide spalten manchmal Bromwasserstoff, manchmal aber auch freies Brom ab. Im vorliegenden Fall treten beide Reaktionen ein; auf der einen Seite werden zwei Bromatome als solche unter Rückbildung der Stilbengruppe abgespalten, auf der andern Seite tritt eine Molekel Bromwasserstoff unter Bildung der Monobromstilbengruppe aus. Die erhaltene braungelbe Substanz ist das 1-Styryl-3-bromstyryl-4,6-dinitro-benzol (IV).



III



IV

Hinsichtlich der Lage des Halogenatoms, die zunächst offen bleibt, bevorzugen wir hier und im folgenden die Formulierung, in welcher das verbleibende Halogenatom dem negativeren Benzolkern benachbart ist. Wir halten uns dabei an das analoge Verhalten der Zimtsäurehalogenide, das bereits von P. Pfeiffer⁴⁾ in einem ähnlichen Fall herangezogen wurde.

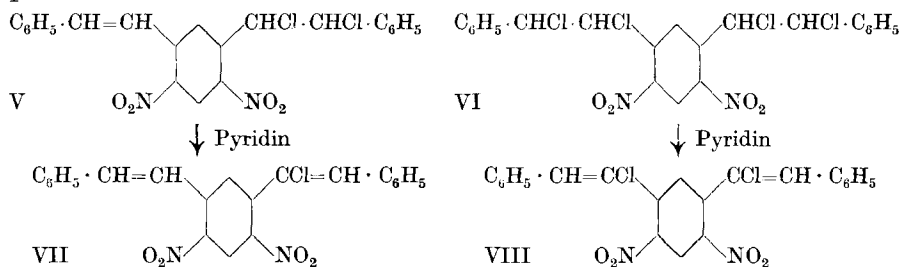
¹⁾ Vgl. speziell P. Pfeiffer, A. **411**, 72 (1916).

²⁾ G. **58**, 551, 738 (1928).

³⁾ W. Borsche, A. **386**, 361 (1911).

⁴⁾ B. **45**, 1810, besonders 1811 (1912); **48**, 1048 (1915).

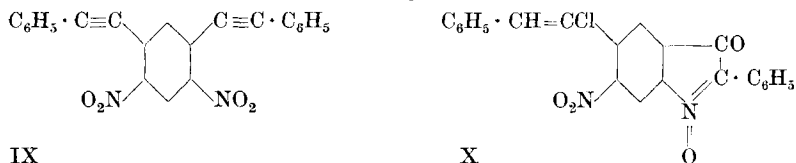
Die Chlorierung des Distyryl-dinitro-benzols (I) führt bei kürzerer Einwirkung zu einem einseitigen gelben Dichlorid (V), bei längerer Einwirkung zu dem nahezu farblosen Tetrachlorid (VI). Letzteres spaltet beim Kochen mit Pyridin zwei Mol Chlorwasserstoff ab, indem beiderseits wieder eine Doppelbindung auftritt; es entsteht das 1,3-Di-chlorstyryl-4,6-dinitro-benzol (VIII). Analog gibt das einseitige Dichlorid (V) mit heissem Pyridin ein 1-Styryl-3-chlorstyryl-4,6-dinitro-benzol (VII). Alle Substanzen mit Doppelbindung sind hier gelb, während die gesättigten Additionsprodukte nahezu farblos sind.



Versucht man, aus dem Di-chlorstyryl-dinitro-benzol (VIII) durch Erwärmen mit zwei Mol Alkali zwei weitere Molekeln Chlorwasserstoff abzuspalten und zum „Doppel-tolan“ IX zu gelangen, so tritt die Reaktion zwar auffallend leicht ein, führt aber nur zu harzigen Produkten. Dasselbe ist der Fall beim Arbeiten in kalter verdünnter Lösung und sogar beim Arbeiten mit berechneten Mengen Piperidin.

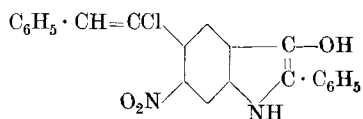
Man kann aus diesen Lösungen als einzige Krystalle Kaliumchlorid bzw. Piperidin-chlorhydrat isolieren. Da das Tolan unter so milden Bedingungen nach unserer Meinung nicht verharzen sollte, halten wir eine spontane Isatogenbildung für denkbar; Isatogene pflegen ja mit Alkali sofort zu verharzen.

In Ermangelung des Tolans haben wir das entsprechende beidseitige „Monochlor-stilben“, das Di-chlorstyryl-dinitro-benzol (VIII) in Pyridin belichtet, weil solche Körper hierbei in manchen Fällen unter Chlorwasserstoffabspaltung in Isatogene übergehen; die Substanz erwies sich aber als völlig lichtbeständig. Jedoch ergab sich ein Fingerzeig durch die Beobachtung, dass sie bei ihrer Darstellung aus dem Tetrachlorid (VI) und heissem Pyridin eine minimale Menge — etwa ein halbes Prozent — eines tiefroten, schwerer löslichen Nebenprodukts enthielt, das sich abtrennen liess, und in dem bereits das gesuchte Isatogen (X) vorlag.

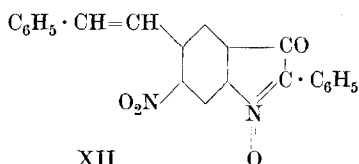


Dies gab Anlass zu dem Versuch, das Tetrachlorid (VI) nicht mit Pyridin zu kochen, sondern in kaltem Pyridin zu belichten. In der Tat konnte hierbei nach mehrtägigem Belichten die rote Substanz in grösserer Menge, d. h. mit 30—40% Ausbeute erhalten werden; sie erwies sich als 2-Phenyl-5-chlorstyryl-6-nitro-isatogen (X). Die Darstellung dieser Substanz gelingt etwas rascher bei Belichtung an der Ultraviolettlampe¹⁾.

Das Isatogen (X) lässt sich durch Erwärmen mit wenig Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung zum entsprechenden Indoxyl reduzieren; das 2-Phenyl-5-chlorstyryl-6-nitro-indoxyl (XI) kristallisiert in bordeauxroten Nadelchen.



XI



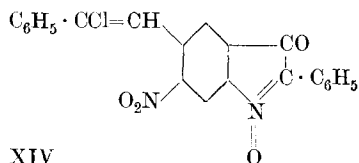
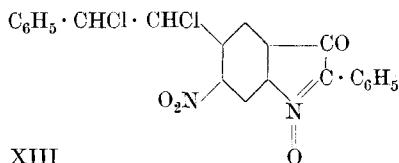
XII

In dem beschriebenen Isatogen (X) liess sich ein zweiter Isatogen-Ringschluss — auf der linken Seite der Molekel — nicht mehr ausführen, da die vorhandene Monochlor-styrylgruppe sich hier wie in der Verbindung VIII als lichtbeständig erwies. Auch hier lässt sich auf der linken Seite der Molekel auffallend leicht Chlorwasserstoff abspalten, wenn man das Isatogen (X) in Pyridinlösung mit wenig Piperidin gelinde erwärmt, doch tritt dabei Verharzung ein. Für weitere Versuche musste man im Auge behalten, dass ein bereits vorhandener Isatogenring sehr empfindlich gegen Alkalien und Reduktionsmittel ist, während er Säuren und Chlor (unter gemässigten Bedingungen) wie auch Pyridin verträgt. Es erschien daher möglich, mit dem einseitigen Dichlorid (V) des Distyryl-dinitro-benzols die Isatogenreaktion auszuführen und dann die unveränderte freie Styrylgruppe wiederum der Chlorierung und folgenden Belichtung in Pyridin zu unterwerfen. In der Tat gibt auch das Dichlorid (V) beim Belichten in Pyridin ohne weiteres ein Isatogen; dieses 2-Phenyl-5-styryl-6-nitro-isatogen (XII) krystallisiert in violettstichig braun-roten Blättchen. Dasselbe Isatogen lässt sich auch aus dem oben beschriebenen Monobrom-derivat (IV) erhalten. Dies ist deshalb bemerkenswert, weil sich das doppelseitige „Monochlorstilben“ (VIII) als beständig gegen Pyridin und Licht erwiesen hatte.

Vorläufig haben wir versucht, an die intakte Styrylgruppe des letztgenannten Isatogens (XII) Chlor zu addieren, um das zu erwartende Dichlorid (XIII) einer zweiten Isatogenreaktion zu

¹⁾ Herrn Prof. Dr. A. L. Bernoulli sagen wir für die freundliche Überlassung seiner Quarzlampe unseren verbindlichsten Dank.

unterwerfen. Ein Chlorierungsversuch in heissem Eisessig ergab nur Zersetzungsprodukte. In Tetrachlor-äthan liess sich ein krystallisiertes Chlorierungsprodukt gewinnen; dieses zeigte indessen nicht die Zusammensetzung eines Dichlorides (XIII), sondern enthielt nur ein Chloratom, war also vielleicht aus einem primär entstandenen Dichlorid durch spontane Abspaltung von Chlorwasserstoff entstanden. Es wäre daher eine Identität mit dem oben beschriebenen 2-Phenyl-5-chlorstyryl-6-nitro-isatogen (X), das bei 243° schmilzt, naheliegend. Doch erwies sich die neue Substanz durch ihren Smp. 247° und die Mischprobe als von jenem verschieden. Es liegt also ein Isomeres vor, dem vielleicht die Formel XIV zuzuschreiben ist. Beim Belichten in Pyridin gab es nur amorphe Flocken.



Als gesichert können bis jetzt nur die Formeln der halogenfreien Stilbene, Halogenadditionsprodukte und Isatogene gelten. Was die einseitigen und doppelseitigen Monochlor-styrylverbindungen betrifft, so sind — abgesehen von Stereoisomeren — oft mehrere Strukturisomere möglich. In der Tat haben sich neuerdings Anzeichen für das Auftreten solcher Isomere gefunden, die an Hand von grössern Materialmengen untersucht werden sollen, da sie sich möglicherweise durch verschiedene Reaktionsfähigkeit unterscheiden.

Experimenteller Teil.

Tetrabromid des 1,3-Distyryl-4,6-dinitro-benzols (Formel III).

Da die Bromierung in Eisessig bei Verarbeitung von grösseren Mengen einen grossen Aufwand an Lösungsmitteln bedingt¹⁾, haben wir Chloroform vorgezogen. 10 g pulverisiertes Distyryl-dinitrobenzol werden in einem kleinen Becherglas mit 25 cm³ Chloroform verrührt und eine Lösung von 12 g Brom in wenig Chloroform auf einmal zugegeben. Die Temperatur steigt bis zum Kochpunkt, während alles in Lösung geht. Bald beginnt eine Ausscheidung heller Flocken, und beim Stehen über Nacht erstarrt die Masse zu einem Krystallbrei, der nach Verdünnen mit etwas Alkohol und Äther abgesaugt wird. So erhält man 13—15 g Rohprodukt, die zweckmässig aus Nitrobenzol umkrystallisiert werden. Nach Waschen mit Alkohol und Trocknen auf dem Wasserbad liegt der Smp. bei 206°.

¹⁾ Auf 2 g 100 cm³ Eisessig; vgl. W. Borsche, A. **386**, 361 (1911).

Sehr schön krystallisiert die Substanz aus Eisessig, doch sind für 1 g 45 cm³ erforderlich, während die gleiche Menge nur 2,5 cm³ Nitrobenzol benötigt.

0,1378 g Subst. gaben 0,1492 g AgBr
 $C_{22}H_{16}O_4N_2Br_4$ Ber. Br 46,24 Gef. Br 46,08%

Die Substanz färbt sich am Licht oberflächlich orangerot.

1-Styryl-3-bromstyryl-4,6-dinitro-benzol (Formel IV).

5 g Tetrabromid werden mit 25 cm³ Pyridin übergossen und im *Erlenmeyer*-Kolben mit aufgesetztem Steigrohr etwa eine Viertelstunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten der Lösung wird das Reaktionsprodukt mit der ungefähr fünffachen Menge Wasser ausgespritzt. Die Substanz, welche nach dem Absaugen und Trocknen 3,5 g wiegt, wird aus Eisessig umkrystallisiert und zeigt den Smp. 173°.

0,1430 g Subst. gaben 8,00 cm³ N₂ (14°, 741 mm)
 0,1674 g Subst. gaben 0,0689 g AgBr
 $C_{22}H_{15}O_4N_2Br$ Ber. N 6,22 Br 17,76%
 Gef. „ 6,38 „ 17,52%

Tetrachlorid des 1,3-Distyryl-4,6-dinitro-benzols (Formel VI).

10 g gepulvertes Distyryl-dinitro-benzol werden in einem weiten Reagensglas mit 20 cm³ heissem Eisessig übergossen und zum Sieden erhitzt. Dann wird ein mässig starker Chlorstrom eingeleitet und die Masse durch eine untergestellte Mikroflamme im Sieden erhalten, worauf nach etwa 10 Minuten Lösung eintritt. Nach Entfernung der Flamme setzt man das Einleiten fort, wobei sich die dunkelgelbe Lösung zusehends heller färbt. Falls sich hierbei gelbe Flocken des weiter unten beschriebenen Dichlorids ausscheiden, bringt man sie durch kurzes Erwärmen wieder in Lösung.

Nach etwa 30 bis 45 Minuten seit Beginn der Chlorierung scheidet sich das Tetrachlorid in nahezu farblosen Flocken ab, und die Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einem Brei von Krystallen.

Zur Beseitigung von Schmierem wird das Produkt mit 50 bis 80 cm³ einer Mischung von Aceton und Alkohol (1:4) digeriert und nach Absaugen auf Ton getrocknet. Aus der Mutterlauge werden noch 2—3 g gewonnen; die Rohausbeute beträgt dann etwa 85% des Ausgangsmaterials. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man farblose Nadelchen vom Smp. 158°. Die Substanz färbt sich am Licht oberflächlich gelb bis rotorange.

0,1615 g Subst. gaben 7,85 cm³ N₂ (14°, 740 mm)
 0,1552 g Subst. gaben 0,1727 g AgCl
 $C_{22}H_{16}O_4N_2Cl_4$ Ber. N 5,46 Cl 27,63%
 Gef. „ 5,53 „ 27,53%

Dichlorid des 1,3-Distyryl-4,6-dinitro-benzols (Formel V).

10 g gepulvertes Distyryl-dinitro-benzol werden in 20 cm³ Eisessig in der Siedehitze chloriert, bis Lösung eingetreten ist. Dann unterbricht man den Chlorstrom und lässt erkalten, wobei gelbe Krystalle ausfallen, die abgesaugt, mit etwas Aceton-Alkohol (1:4) gewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet werden. Beim Umkrystallisieren aus Eisessig wurde ein Präparat vom Smp. 181° erhalten und analysiert, doch sind daneben auch Fraktionen mit niederem Schmelzpunkt vorhanden, die noch untersucht werden.

0,1774 g Subst. gaben 10,05 cm³ N₂ (14°, 740 mm)

0,1745 g Subst. gaben 0,1121 g AgCl

C ₂₂ H ₁₆ O ₄ N ₂ Cl ₂	Ber. N 6,32	Cl 16,03%
	Gef. „ 6,45	„ 15,90%

Zu den folgenden Reaktionen wurde das mit Aceton-Alkohol gewaschene Rohprodukt verwendet.

1,3-Di-chlorstyryl-4,6-dinitro-benzol (Formel VIII).

10 g Tetrachlorid (Formel VI, Rohprodukt) werden mit 50 cm³ Pyridin übergossen und im *Erlenmeyer*-Kolben mit aufgesetztem Steigrohr 45 bis 60 Minuten zum schwachen Sieden erhitzt. Schon in der Kälte löst sich fast alles mit oranger Farbe; beim Kochen wird die Farbe tief braunrot. Schliesslich wird die Lösung mit der 5- bis 6-fachen Menge Wasser ausgespritzt, wobei die Substanz zunächst rotbraun ausfällt. Sollte sie sich ölig abscheiden, so lässt man sie unter zeitweiligem Reiben stehen, bis sie fest wird. Das Rohprodukt wird abgesaugt und auf dem Wasserbad getrocknet; die Ausbeute beträgt 8 bis 9 g.

Die Substanz wird aus 80 cm³ Eisessig umkrystallisiert und gibt 7 bis 8 g Di-chlorstyryl-dinitro-benzol vom Smp. 145°. In reiner Form (vgl. unten) hat sie eine gelbe bis hellbraune Farbe.

0,1299 g Subst. gaben 7,30 cm³ N₂ (14°, 735 mm)

0,1979 g Subst. gaben 0,1274 g AgCl

C ₂₂ H ₁₄ O ₄ N ₂ Cl ₂	Ber. N 6,35	Cl 16,10%
	Gef. „ 6,35	„ 15,93%

In sehr geringer Menge wird das rote Isatogen X als Nebenprodukt erhalten. Es ist die Ursache, weshalb das Rohprodukt eine rötliche Färbung zeigt. Beim Umkrystallisieren aus Eisessig bleibt das Isatogen als roter Beschlag auf dem Filter zurück; besser gelingt seine Abtrennung mit Aceton, in welchem das Di-chlorstyryl-dinitro-benzol leicht löslich ist, während das Isatogen quantitativ zurückbleibt.

Von den Versuchen, das Di-chlorstyryl-dinitro-benzol mit Alkalien zu behandeln, seien nur die unter mildesten Bedingungen ausgeführten kurz wiedergegeben:

2,2 g (0,005 Mol) wurden in 25 cm³ Aceton gelöst und in Zeiträumen von 10 Min. je 5 cm³ einer 0,478-n. Lösung von Kaliumhydroxyd in Methylalkohol zutropft. Die

Lösung wurde anfangs rasch neutral; später verschwand die alkalische Reaktion langsamer. Im ganzen wurde etwas weniger als die berechnete Menge Kaliumhydroxyd zugesetzt. Nach mehrstündigem Stehen war die Lösung tiefrot und neutral und hatte Krystalle von Kaliumchlorid abgeschieden. Mit verdünnter Säure konnten gelbe Flocken gefällt werden, die rasch verharzten und nicht krystallisiert erhalten wurden. Ebenso verliefen Versuche in noch verdünnterer Lösung sowie solche mit Piperidin anstelle von Kaliumhydroxyd.

Anilin oder Chinolin spalten bei dreistündigem Erhitzen auf 160° keine nennenswerte Menge Chlorwasserstoff ab; auch Phenylhydrazin lässt bei 70° die Substanz unverändert. Mit Silberacetat in Eisessig tritt beim Kochen keine Reaktion ein. Kalte Schwefelsäure wirkt nicht ein; bei längerem Erhitzen tritt geringe Zersetzung unter Bildung von Benzaldehyd ein.

1-Styryl-3-chlorstyryl-4,6-dinitro-benzol (Formel VII).

2 g Dichlorid (V) werden im *Erlenmeyer*-Kolben mit aufgesetztem Steigrohr mit 20 cm³ Pyridin 40 bis 50 Minuten zum schwachen Sieden erhitzt und nach dem Erkalten mit der 4- bis 5-fachen Menge Wasser ausgespritzt, wobei das Reaktionsprodukt in gelbbraunen, gut filterbaren Flocken ausfällt. Nach Absaugen und Trocknen auf Ton erhält man 1,8 g, die zunächst den Smp. 170° zeigen. In der Mutterlauge lassen sich nach dem Ansäuern mit Salpetersäure reichliche Mengen Chlorionen nachweisen.

Das Styryl-chlorstyryl-dinitro-benzol wird durch Umkrystallisieren aus Eisessig in goldglänzenden Blättchen vom Smp. 181° erhalten. Die Mischprobe mit dem Ausgangsmaterial, das ebenfalls bei 181° schmilzt, zeigt eine starke Depression (Smp. ab 154°).

0,2096 g Subst. gaben 12,61 cm³ N₂ (11°, 737 mm)

0,1678 g Subst. gaben 0,0593 g AgCl

C ₂₂ H ₁₃ O ₄ N ₂ Cl	Ber. N 6,90	Cl 8,75%
	Gef. „ 6,92	„ 8,74%

2-Phenyl-5-chlorstyryl-6-nitro-isatogen (Formel X).

10 g Tetrachlorid (VI) des Distyryl-dinitro-benzols werden mit 70 cm³ Pyridin übergossen und im Kolben bzw. auf Reagensgläser verteilt dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt. Bei Verwendung einer Quecksilberlampe verwendet man Quarzgefässe. Die Reaktion erfordert etwa drei bis zehn Tage, bei schlechtem Licht längere Zeit. Die Substanz geht allmählich in Lösung, während die Farbe orange, rot und schliesslich dunkelrot wird; dann scheiden sich die roten Krystalle des Isatogens aus.

Das Produkt wird abgesaugt und zur Entfernung von anhaftendem Pyridin mit Alkohol gewaschen. Es ist bereits recht rein und zeigt meistens schon den richtigen Smp. 243°. Das Filtrat gibt beim Verdunsten neben 1,3-Di-chlorstyryl-4,6-dinitro-benzol (VIII), dessen Bildung nicht zu vermeiden ist, noch eine weitere kleine Menge Isatogen, sodass die Ausbeute an dieser Substanz 3,5 bis 4 g beträgt.

Zur Reinigung kocht man es mit 40 cm³ Aceton aus und filtriert heiss, wodurch das genannte leichter lösliche Nebenprodukt entfernt wird. Das 2-Phenyl-5-chlorstyryl-6-nitro-isatogen krystallisiert aus Nitrobenzol in karminroten Blättchen, welche bei 243° schmelzen.

3,955 mg Subst.	gaben	9,575 mg CO ₂	und	1,240 mg H ₂ O
4,670 mg Subst.	gaben	0,2994 cm ³ N ₂	(17°, 712 mm)	
20,320 mg Subst.	gaben	7,200 mg AgCl		
C ₂₂ H ₁₃ O ₄ N ₂ Cl	Ber.	C 65,36	H 3,21	N 6,93
	Gef.	„ 66,03	„ 3,51	„ 7,07
				Cl 8,66%
				„ 8,89%

0,4 g Isatogen wurden in 10 cm³ Pyridin gelöst und auf 55° erwärmt. Nach Zusatz von einem cm³ Piperidin liess man die Lösung unter Umschwenken erkalten. Eine Probe zeigte nach Zusatz von Wasser und Salpetersäure und Filtrieren mit Silbernitrat eine Fällung von Silberchlorid. Beim Verdunsten der Pyridinlösung wurde nur ein braunschwarzes Harz erhalten.

2-Phenyl-5-chlorstyryl-6-nitro-indoxyl (Formel XI).

1,5 g des Isatogens (X) werden in einem kleinen Becherglas mit 25 cm³ Alkohol übergossen und 1 cm³ Phenylhydrazin zugesetzt. Beim Anwärmen auf schwach siedendem Wasserbad beginnt schon bei 35° eine Stickstoffentwicklung, indem das Isatogen auf Kosten des Phenylhydrazins zum entsprechenden Indoxyl reduziert wird¹⁾. Unter starker Farbvertiefung nach granatrot tritt Lösung ein. Nach 1—1½ Stunden giesst man die Flüssigkeit in eine Schale und lässt an der Luft bis auf ein Drittel des ursprünglichen Volumens eindunsten. Die ausgeschiedenen Krystalle werden zweimal aus 10 bis 15 cm³ wässrigem Methylalkohol umkrystallisiert und ergeben 0,6 g reines granatrotes 2-Phenyl-5-chlorstyryl-6-nitro-indoxyl vom Smp. 203°.

4,905 mg Subst.	gaben	0,3116 cm ³ N ₂	(16°, 701 mm)
18,020 mg Subst.	gaben	6,846 mg AgCl	
C ₂₂ H ₁₅ O ₃ N ₂ Cl	Ber.	N 7,18	Cl 8,99%
	Gef.	„ 6,92	„ 9,39%

2-Phenyl-5-styryl-6-nitro-isatogen (Formel XII).

5 g Dichlorid (V) des Di-styryl-dinitro-benzols werden in einem Kolben mit 40 cm³ Pyridin übergossen und dem Sonnenlicht ausgesetzt. Die gelbe Lösung färbt sich allmählich orange und schliesslich kirschrot. Bei gutem Licht scheiden sich innerhalb von 5 bis 6 Tagen dunkelrote Blättchen des Isatogens ab, welche abgesaugt und mit Alkohol gewaschen werden.

Meistens sind die Krystalle bereits rein; falls sich jedoch ein (noch näher zu untersuchendes) Nebenprodukt mit abzuscheiden beginnt, bewirkt man die Trennung durch Aufkochen mit 30 cm³ Alkohol, der etwas Aceton enthält, und heisses Filtrieren. Das 2-Phenyl-5-styryl-6-nitro-isatogen bleibt ungelöst zurück und wird

¹⁾ Vgl. ähnliche Reduktionen bei P. Ruggli und A. Bolliger, Helv. 4, 637 (1921).

aus Eisessig oder wenig Nitrobenzol umkrystallisiert, wodurch es in kupferglänzenden Blättchen vom Smp. 233—234° erhalten wird.

4,100 mg Subst. gaben 0,2820 cm³ N₂ (18°, 712 mm)

C₂₂H₁₄O₄N₂ Ber. N 7,57 Gef. N 7,56%

Die ursprüngliche Pyridin-Mutterlauge gibt beim Eindunsten neben etwas Harz einen weiteren kleinen Anteil an Isatogen und eine wesentliche Menge des erwähnten Nebenprodukts. Letzteres wird in frischem Pyridin ein zweites Mal belichtet, wodurch die Gesamtausbeute an Isatogen auf 50—60% gesteigert wird.

Chlorierung des 2-Phenyl-5-styryl-6-nitro-isatogens XII.

Zuerst wurde versucht, das Isatogen in siedendem Eisessig zu chlorieren, doch trat dabei Zersetzung ein; bessere Ergebnisse wurden mit Tetrachloräthan erhalten.

1 g Isatogen wurde in 25 cm³ heissem Tetrachloräthan gelöst, nach Bedarf filtriert und in die heisse Lösung während 10 bis 15 Minuten ohne weitere Erwärmung Chlor eingeleitet. Dann liess man die Flüssigkeit in einer Schale teilweise verdunsten und erhielt 0,8 g Rohprodukt, das nach dem Trocknen aus 12 cm³ Nitrobenzol umkrystallisiert wurde. Die reine Substanz krystallisiert in kleinen ziegelroten Blättchen, die bei 247° schmelzen. Die Substanz gibt mit dem bereits beschriebenen 2-Phenyl-5-chlorstyryl-6-nitro-isatogen der Formel X vom Smp. 243° eine Depression; die Mischprobe schmilzt bei 225—233°. Dem neuen Produkt kommt daher vielleicht die isomere Formel XIV zu, doch ist die Untersuchung noch nicht abgeschlossen.

4,655 mg Subst. gaben 0,3092 cm³ N₂ (17°, 715 mm)

5,410 mg Subst. gaben 2,000 mg AgCl

C₂₂H₁₃O₄N₂Cl Ber. N 6,93 Cl 8,66%

Gef. „ 7,36 „ 9,14%

Bei längerem Belichten in Pyridinlösung wurde die Lösung wohl dunkler, schied aber nur einige braune amorphe Flocken ab. Beim Verdunsten wurden neben etwas Ausgangsmaterial rotbraune Harze erhalten.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

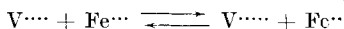
Über den Nachweis sehr kleiner Vanadinmengen

von Fritz Ephraim.

(5. X. 31.)

Die bisher bekannten Reaktionen zum Nachweis des in der Natur sehr verbreiteten Vanadins¹⁾ sind teils nur von mässiger Schärfe, wie diejenige mit Wasserstoffperoxyd, teils sind sie, wie die mit Pyrogallol oder mit gewissen Alkaloiden, nicht eindeutig und von der Gegenwart anderer Elemente beeinflusst. Eine sehr scharfe Vanadinreaktion ist daher von einigem Interesse. Im folgenden wird eine solche beschrieben, die das Vanadin noch in einer Konzentration von 1 : 400 000 zu erkennen gestattet.

Die neue Reaktion bedient sich der bisher unbekannten Tatsache, dass in alkalischem Medium der Vorgang



von links nach rechts verläuft. In saurem Medium ist die Richtung des Vorganges die umgekehrte, worauf sich ja eine quantitative Methode zur Vanadinbestimmung gründet²⁾. Der Nachweis des entstandenen zweiwertigen Eisenions erfolgte dann mittels der ausserordentlich scharfen Dimethylglyoxim-Reaktion. Letzteres Reagens gibt bekanntlich mit Ferrosalzen bei Gegenwart von Ammoniak eine intensive kirschrote Färbung³⁾. Die Bildung von Ferrosalz durch Reduktion ist von Feigl⁴⁾ bereits zum Nachweis von Stannoverbindungen benutzt worden. Es gelingt aber, die Rotfärbung für Vanadin spezifisch zu machen, wenn zuerst alle etwa gegenwärtigen Reduktionsmittel für Fe^{\cdots} autoxydiert werden und dann ein Reduktionsmittel angewandt wird, das zwar das meist in fünfwertiger Form vorliegende Vanadin reduziert, nicht aber die anderen gegenwärtigen Substanzen, deren Reduktionsprodukte ihrerseits Fe^{\cdots} angreifen können.

Als ausgezeichnet brauchbar erwies sich hierzu die Salzsäure. Sie reduziert $\text{V}^{\cdots\cdots}$ beim Kochen schnell zu V^{\cdots} , wirkt aber auf Ferrisalz nicht ein.

Der Vanadinnachweis in verdünnter Lösung wird in folgender Weise vollzogen: 1 cm³ der vanadinhaltigen Lösung wird mit 1 cm³ HCl (D = 1,19) versetzt und im Reagenzglas schnell auf etwa 0,4 cm³ eingekocht. Dann wird in Wasser abgekühlt, ein Tropfen einer 0,1-proz. Lösung von $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ zugesetzt, darauf zwei Tropfen 1-proz. Dimethylglyoximlösung, und nunmehr mit konzentriertem Ammoniak alkalisch

¹⁾ Auf Wunsch des Autors drucken wir Vanadin an Stelle der in der Atomgewichtstabelle angenommenen Form Vanadium. *Red.*

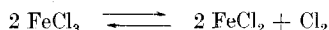
²⁾ Lindemann, Z. analyt. Ch. **18**, 99 (1879).

³⁾ Tschugaeff und Orelkin, Z. anorg. Ch. **89**, 401 (1914); Slawik, Ch. Z. **36**, 54 (1912).

⁴⁾ Feigl, Ch. Z. **43**, 861 (1919).

gemacht. Je nach dem Vanadiningehalt tritt dann schwächer oder stärker kirschrote Färbung auf. Überschichtet man mit Ligroin, um die Oxydation durch Luft zu verhindern, so hält sich diese Färbung ziemlich lange, anderenfalls bleicht sie rasch aus.

Bei Nachweis sehr kleiner Vanadinmengen ist es nötig, besondere Sorgfalt auf Fernhaltung jeder Spur eines Oxydationsmittels zu legen, welches das entstandene Ferrosalz in Ferrisalz verwandeln kann. Daher ist die Reduktion von V^{+++} zu V^{++} mit Bromwasserstoff statt mit Chlorwasserstoff weniger zu empfehlen, da das Wegkochen der allerletzten Bromspuren schwieriger erfolgt als das von Chlor und da das von der Reduktion etwa verbleibende Chlor eine entsprechende Menge Fe^{++} wieder aufoxydiert. Auch wurde gefunden, dass das Ferrichlorid bei unvorsichtiger Behandlung auch ohne Gegenwart von Vanadinverbindungen Ferrosalz ergeben und die Rotfärbung mit Dimethylglyoxim zeigen kann: man kann nicht, wie dies *Feigl*¹⁾ für den Zinn-Nachweis empfiehlt, Weinsäure zusetzen, um das Ferrihydroxyd am Ausfallen zu verhindern; denn die Weinsäure reduziert Ferrichlorid, wenn auch in der Kälte nur spurenweise. Der Alkohol der Dimethylglyoxim-Lösung oder dies Oxim selbst erzeugt ebenfalls Ferrosalz, wenn die Lösung noch warm ist. Ja selbst ohne Zusatz weiterer Reagentien entsteht, was bisher kaum beobachtet worden ist, in einer sehr verdünnten Ferrichloridlösung beim Stehen am Licht und bei Gegenwart von soviel Luft, dass nach



gebildetes Chlor wegdissoziieren kann, im Laufe einiger Tage soviel Ferrosalz, dass es mit Dimethylglyoxim nachgewiesen werden kann. Dass eine solche Reaktion im Lichte bei Gegenwart von Äther, der das entstehende Chlor dauernd abfängt, zu merklicher Bildung von Ferrosalz führt, ist längst bekannt. Da die Chlortension des Ferrichlorids bei 300° ca. 30 mm beträgt, so wird sie bei Zimmer-Temperatur ebenfalls schon einen nicht ganz zu vernachlässigenden Betrag besitzen. Diffundiert das Chlor durch Verdunstung ab, so kommt die Nachbildung von Ferrosalz natürlich gemäss dem Massenwirkungsgesetz bald zum Stehen, aber die gebildete Menge genügt bereits für den überaus empfindlichen Nachweis mit Dimethylglyoxim. Kocht man die Ferrisalzlösung, so tritt natürlich die Ferrereaktion noch schneller auf. Daher muss dieselbe kalt bereitet werden und soll für sehr feine Prüfungen nicht älter als 2—3 Tage sein. Zu verwenden ist so wenig davon, dass Ammoniak nur eine ganz geringe Gelbfärbung erzeugt; die Rotfärbung mit Dimethylglyoxim ist dennoch intensiv genug.

Die meisten anderen Metallionen, selbst in sehr grossem Überschuss, behindern die Reaktion nicht. Wo dies doch der Fall ist,

¹⁾ loc. cit.

wie bei Anwesenheit grösserer Mengen der Ionen von Kobalt, Nickel, Eisen, Mangan oder Kupfer, ist eine Abscheidung durch Kochen mit Natronlauge leicht möglich, wobei das Vanadin in der fünfwertigen Stufe in Lösung bleibt. Bei nicht allzu geringen Vanadinmengen kann man nach vollzogener Glyoxim-Reaktion die sich beim Ammoniakzusatz abscheidenden Hydroxyde einfach abfiltrieren und im Filtrat die Rotfärbung betrachten. Etwas störend wirkt auf den Nachweis sehr kleiner Mengen von Vanadin dagegen die Anwesenheit von Chromverbindungen. Chromate werden von Salzsäure langsamer reduziert als Vanadate und greifen daher etwa gebildetes Ferrosalz ihrerseits an. Chromsalze ferner geben infolge von Chromiakbildung mit Ammoniak ebenfalls schwach violette Lösungen. Bei Gegenwart nicht allzu geringer Vanadinmengen ist die durch dieses verursachte Rotfärbung aber so intensiv, dass sie von der Chromiakfärbung deutlich zu unterscheiden ist. Reine Wolframate und Molybdate bewirken keine Störung; die im Handel befindlichen Präparate ergeben zwar oft bei Prüfung nach obiger Vorschrift eine Rotfärbung, aber diese rührt eben von einem Vana- dinge- halt her. Reinigt man das Molybdat, indem man unter Druck mit Schwefelwasserstoff fällt, wobei die Vanadinverbindungen in Lösung bleiben, das erhaltene Sulfid röstet und erneut prüft, so ist die Rotfärbung schon nach einmaliger Operation nur noch sehr gering.

Die beschriebene Vanadinreaktion übertrifft alle anderen bisher bekannten an Schärfe und Zuverlässigkeit. Sie ist wesentlich schärfer als der Nachweis mit Strychnin¹⁾, der noch die Erkennung von 10 γ Vanadin gestatten soll. Von sonstigen bekannten Vanadinreaktionen kommt nach meinen vergleichenden Untersuchungen die bisher wenig beachtete mit Pyrogallol der meinsten am nächsten; sie ist bei Verwendung von 1 cm³ Flüssigkeit noch in Verdünnung von 1 : 200 000 bemerkbar, aber nur bei Abwesenheit von Säure, und sie ist auch dann nicht eindeutig, da Pyrogallol ja mit vielen Substanzen Färbungen ergibt.

Andere Nachweismethoden. — Die Dimethylglyoxim-Reaktion des Vanadins als Tüpfelreaktion anzuwenden, hat vor der oben beschriebenen Anwendungsform keinen wesentlichen Vorteil. Eine ganz gute, bisher nicht bekannte Tüpfelprobe, die zuverlässiger ist als die mit Wasserstoffperoxyd²⁾, beruht auf der Oxydierbarkeit von Benzidin, das zwar mit vielen Mitteln Färbungen veranlasst, in der von Feigl³⁾ für den Chromatnachweis angegebenen Weise aber nur mit diesem verwechselt werden kann: Essigsäure Benzidinlösung gibt mit Ammoniumvanadat in mittlerer Verdünnung eine starke schwarzgrüne Färbung bzw. Fällung. In grosser Verdünnung ist die Färbung in stark essigsaurer Lösung schwach violett, in schwach essigsaurer Lösung tiefblau. Tüpfelt

¹⁾ Truchot, Ann. chim. anal. appl. **7**, 167; C. **1902**, I, 1424.

²⁾ Feigl, Tüpfelanalyse, Akad. Verlagsges. Leipzig, 1931, S. 179.

³⁾ Feigl, Tüpfelanalyse, S. 208.

man in bekannter Weise auf Papier, so ist der Tüpfelfleck hellblau, seine Ränder zuweilen rosaviolett. Die Grenzkonzentration ist 1 : 20000, die Erfassungsgrenze 2,5 γ , die Reaktion ist also bedeutend weniger scharf als die mit Ferro-dimethylglyoxim.

Liegt das Vanadin, was gewöhnlich nicht der Fall ist, in dreiwertiger Form vor, so ist ein Nachweis mit Kakothelin möglich, ähnlich wie er für Stannosalze angegeben wird¹⁾. Die Violett-färbung ist bläulicher als beim Zinn, sie tritt nicht, wie beim Zinn, sofort ein, sondern beginnt erst nach einigen Sekunden und verstärkt sich dann. Auf der Tüpfelplatte liegt die Grenzkonzentration bei 1 : 25000, die Erfassungsgrenze bei 2 γ .

Schliesslich sei erwähnt, dass essigsäure Vanadat-lösung mit den Kobaltiak- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ starke Niederschläge ergibt, dagegen nicht mit $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ (cis, Flavosalz). Ebenso entstehen natürlich keine Fällungen mit $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ und $\text{K}[\text{Co}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2]$. Über Kobaltiak-vanadate ist bisher, ausser einer unsicheren Angabe über das Aquopentamminsalz²⁾ nichts bekannt.

Anhang. Über den Nachweis von Ferri-ion mit Salicylaldoxim. Ferrisalze geben mit Salicylaldoxim eine intensiv gefärbte Lösung³⁾. Die Empfindlichkeit der Reaktion ist noch um 30 Prozent grösser als die mit Kaliumferrocyanid, die auf 1 : 1000000 angegeben wird, aber geringer als die der Ferrosalze mit Dimethylglyoxim. Die Färbung ist in sehr grosser Verdünnung rosa, in etwas stärkerer Konzentration violett bis schwarz.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

Berichtigung

von E. Friedmann.

(6. X. 31.)

Die von Hermann Emde⁴⁾ veröffentlichten „Mitteilungen zur Biosynthese“ veranlassen mich zu folgenden Bemerkungen:

1. Die Regel des paarigen Abbaues der Fettsäuren ist von mir⁵⁾ unter Ablehnung der aus dem Hofmeister'schen Laboratorium stammenden Vorstellung der β -Oxydation aufgestellt worden.

2. Die Bedeutung der Saccharinbildung für die Beurteilung der Zusammengehörigkeit physiologisch wichtiger Substanzen habe ich anlässlich der Mitteilung der von W. Brasch und mir⁶⁾ ausgeführten Synthese des Isoleucins hervorgehoben.

Basel, den 3. Oktober 1931.

¹⁾ *Gutzeit*, Helv. **12**, 720 (1929); *Feigl*, Tüpfelanalyse, S. 173.

²⁾ *Gmelin*, Kobaltiake 108.

³⁾ B. **63**, 1928 (1930).

⁴⁾ *Hermann Emde*, Helv. **14**, 881 (1931).

⁵⁾ *E. Friedmann*, *Hofmeister's* Beitr. z. chem. Physiol. u. Path. **11**, 183 (1908).

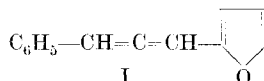
⁶⁾ *W. Brasch* und *E. Friedmann*, *Hofmeister's* Beitr. z. chem. Physiol. u. Path. **11**, 376 (1908).

Synthese des β -Methyl-furans

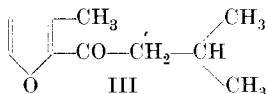
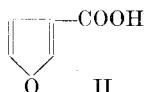
von T. Reichstein und H. Zschokke¹⁾.

(28. IX. 31.)

In α -Stellung substituierte Furane sind relativ leicht zugängliche Körper. Von diesen wird das Furfurol in Amerika sogar technisch gewonnen und findet als Lösungsmittel, sowie in der Lackindustrie Verwendung. In der Natur fertig vorgebildet werden diese Furan-derivate nur vereinzelt vorgefunden, wie z. B. das Carlina-Oxyd (I) von *Semmler*²⁾, dessen Formel noch nicht ganz fest liegt. Der überwiegenden Mehrzahl derselben ist ihre Gewinnung aus Kohlehydraten gemeinsam und sie verraten diese Herkunft in der unverzweigten Kette von 5 oder 6 Kohlenstoffatomen.



Einer prinzipiell anderen Bildungsweise muss eine andere Gruppe von Furanderivaten ihre Entstehung verdanken, welche in Naturprodukten aufgefunden wurde und in β -Stellung substituiert ist, mithin eine verzweigte Kette besitzt. So z. B. die Furan- β -carbonsäure³⁾ (II) und das Elsholtzia-keton⁴⁾ (III).



Betrachtet man das Kohlenstoffskelett des letzteren, so ist ersichtlich, dass man es schematisch aus zwei regelmässig aneinander gelagerten Isopren-Resten aufbauen kann. Es spricht daher eine gewisse Wahrscheinlichkeit dafür, dass diese Körper genetisch den Terpenen nahe stehen.

Es soll später versucht werden, ob ein solcher Weg auch eventuell experimentell gangbar ist. Momentan war uns darum zu tun, einfache Vertreter β -substituierter Furane herzustellen, um sie für weitere Umsetzungen verwerten zu können. Für die Synthese dieser Körper fehlen allgemein brauchbare Herstellungsmethoden. Wir

¹⁾ Vgl. auch die demnächst erscheinende Diss. H. Zschokke.

²⁾ B. **39**, 726 (1906); B. **42**, 2356 (1909). Statt der Allenbindung ist auch eine Acetylenbindung ebenso möglich.

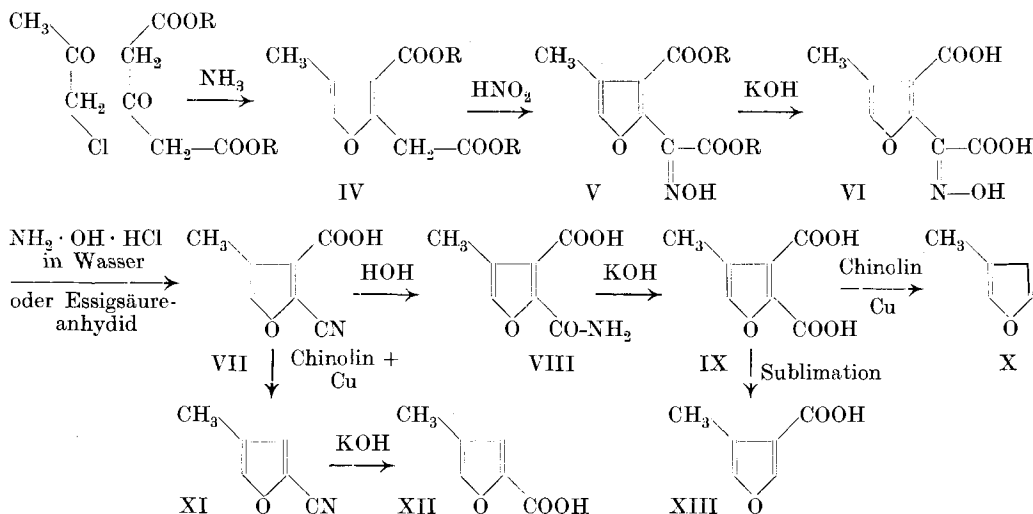
³⁾ Aus Wurzeln von *Euonymus atropurpureus* und *Phaseolus multiflorus*, *Rogerson*, Soc. **101**, 1044 (1912); *Power* und *Salway*, C. **1913**, I. 1931.

⁴⁾ Aus *Elsholtzia cristata*, *Y. Asahina* und Mitarbeiter, C. **1914**, II. 1196, C. **1924**, II. 1694.

stellten uns die Aufgabe, zunächst das β -Methyl-furan (X) zu bereiten, welches bis heute nur durch Abbau des natürlichen Elsholtzia-ketons erhalten wurde¹⁾.

Nach einigen negativen Vorversuchen für einen einfacheren Weg führte der folgende zum Ziel:

Nach *Feist*²⁾ wurde Chloraceton und Aceton-dicarbonester vermittelst Ammoniak zum Diäthyl-ester der 4-Methyl-3-carboxy-furyl-2-essigsäure (IV) kondensiert, dessen reaktionsfähige Methylen-Gruppe sich durch Äthylnitrit und trockenes Natriumäthylat leicht nitrosieren liess.



Der so gewonnene Oximino-ester (V) wurde zur freien Dicarbonsäure (VI) verseift, die durch längeres Erwärmen mit Hydroxylamin-chlorhydrat in wässriger Lösung unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Wasser in das Nitril (VII) übergeführt wird, dem aber bereits erhebliche Mengen Amid (VIII) beigemischt sind. (Auch durch kurzes Erwärmen mit Essigsäure-anhydrid lässt sich die Umwandlung ins Nitril vollziehen). Durch energische Verseifung des Gemisches mit starker wässriger Kalilauge wurde die 4-Methyl-furan-2,3-dicarbonsäure (IX) erhalten. Vollständige Decarboxylierung mit Chinolin und Kupferpulver³⁾ liefert sofort reines β -Methyl-furan (X).

Der Weg ist etwas lang, doch sind die Ausbeuten befriedigend, auch müssen nicht alle Zwischenstufen rein isoliert werden. Er bot ausserdem die erwünschte Gelegenheit, die zwei β -Methyl-furan-carbonsäuren XII und XIII herzustellen. Wird nämlich das rohe

¹⁾ Vgl. Anm. ⁴⁾ S. 1270 und C. 1922, III, 913.

²⁾ B. 35, 1548 (1902).

³⁾ Shepard, Windslow und Johnson, Am. Soc. 52, 2083 (1930).

Nitril (VII) mit Chinolin und Kupferpulver decarboxyliert, so entsteht ein Nitril (XI), das bei der Verseifung eine Säure liefert, deren Konstitution eindeutig nur die einer 4-Methyl-brenzschleimsäure (XII) sein kann. Da durch partielle Decarboxylierung von (IX) (Sublimation unter gewöhnlichem Druck) eine isomere Säure entsteht, so kann diese nur 4-Methyl-furan-3-carbonsäure (XIII) sein. Für die Beurteilung der Reaktionsweise des β -Methyl-furans (siehe folgende Mitteilung) war die Kenntnis dieser beiden Säuren von Nutzen.

Experimenteller Teil.

Diäthylester der 4-Methyl-3-carboxy-furyl-2-essigsäure (IV).

Zur Erzielung besserer Ausbeuten wurde die Vorschrift von F. Feist¹⁾ wie folgt modifiziert.

60 g Aceton-dicarbonester werden mit 30 g (= 10% Überschuss) frisch fraktioniertem Chloraceton in ca. 400 cm³ absolutem Äther gelöst und unter Kühlung mit Kältemischung mit Ammoniakgas gesättigt (ca. 1 Stunde). Es fällt ein dicker weisser Krystallbrei aus, der aber nicht aus Ammoniumchlorid besteht und nicht entfernt werden soll; falls die Mischung zu dicht davon erfüllt wird, kann noch mit Äther verdünnt werden. Das Reaktionsgemisch wird darauf mindestens eine Stunde bei Zimmertemperatur stehen gelassen, der Äther langsam abdestilliert und der Rückstand $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem kochenden Wasserbad erwärmt, der feste Niederschlag besteht jetzt aus Ammoniumchlorid. — Es wird nun mit Wasser und Äther getrennt und die ätherischen Lösungen so oft mit verdünnter Natronlauge gewaschen, bis sich diese nicht mehr stark färbt. Dann wird mit verdünnter Salzsäure durchgewaschen, mit Sulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand mit Wasserdampf destilliert, bis nichts mehr übergeht (Dauer ca. 6 Stunden). Das Destillat wird gründlich mit Äther ausgeschüttelt, diese Auszüge wieder mehrmals mit verdünnter Natronlauge, dann mit verdünnter Salzsäure gewaschen, getrocknet und durch Destillation von Äther befreit. Der so erhaltene Ester wird im Hochvakuum destilliert. 0,5 mm, Sdp. 109—110°. Ausbeute 30 g.

Im Rückstand der Destillation mit Wasserdampf befinden sich die von Feist beschriebenen Pyrrolderivate.

Oxim des 4-Methyl-3-carbäthoxy-furyl-2-glyoxylsäure-äthylesters (V).

In einem 500 cm³ fassenden Rundkolben wurden 2,8 g Natrium in abs. Alkohol gelöst (mit Bariumoxyd entwässert) und im Ölbad bei 140° unter Feuchtigkeitsausschluss abdestilliert. Bevor sich festes Äthylat abschied, wurde ein starkes Vakuum angesetzt, wobei

¹⁾ B. 35, 1518 (1902).

sich der Rückstand unter Aufschäumen zu einer lockeren, sehr reaktionsfähigen Masse aufblähte. Es wurde im Vakuum erkalten gelassen. (Zur Vermeidung des Eindringens von Feuchtigkeit wurde dabei eine mit Kohlendioxyd-Äther gekühlte Vorlage vorgeschaltet, durch die auch nach dem Abkühlen des Inhaltes trockene Luft langsam eingelassen wurde).

Das so hergestellte trockene Äthylat wurde sofort mit 150 cm³ abs. Äther gedeckt und unter Kühlung auf 0° eine Mischung von 28 g obigen Dicarbonestern (IV), 8,7 g Äthylnitrit und 150 cm³ abs. Äther zugegeben, wobei gut geschüttelt wurde. Das Äthylat geht fast ganz in Lösung und bald beginnt die Ausscheidung des Natriumsalzes des Oxims in gallertigen Flocken, die beim Stehen über Nacht sich in eine mehr körnige hellbraune Masse umwandeln. Es wurde darauf noch kurz zum Sieden erwärmt, abgekühlt und das Salz abgenutscht. Durch mehrmaliges Auswaschen mit abs. Äther wurde ein hellgelbliches Produkt erhalten. Dieses wurde noch ätherfeucht in Eiswasser gelöst und sofort unter Eiskühlung mit Kohlendioxyd behandelt, bis Phenolphthalein keine Rötung mehr zeigte. Das ölig ausfallende Oxim wurde mit Äther aufgenommen, diese Lösung mit Wasser gewaschen, getrocknet und durch Destillation vom Äther befreit. Der Rückstand erstarrte bei längerem Evakuieren zu einer Krystallmasse. Diese wurde in wenig heissem Benzol gelöst und soviel heisses Benzin (Sdp. 80—90°) zugesetzt, dass eben nichts ausfällt. Beim Abkühlen fällt der Oximino-ester in weissen Nadeln aus. Ausbeute 15 g. (Aus den ätherischen Lösungen des Natriumsalzes wurden 3—4 g des ursprünglichen Furanesters zurückgewonnen.) Zur Analyse wurde nochmals aus Benzol-Benzin umkrystallisiert. Smp. 83—84° korr.

5,371 mg Subst. gaben 10,545 mg CO₂ und 2,70 mg H₂

6,605 mg Subst. gaben 0,332 cm³ N₂ (23,5°, 712 mm)

C₁₂H₁₅O₆N Ber. C 53,49 H 5,62 N 5,20%

Gef. „ 53,54 „ 5,62 „ 5,42%

Der Körper ruft auf der Haut unangenehme Ekzeme hervor.

Oxim der 4-Methyl-3-carboxy-furyl-2-essigsäure (VI).

Zur Verseifung wurden 15 g des obigen Oximino-esters in die Lösung von 17 g Kaliumhydroxyd in 60 cm³ Wasser eingetragen und eine Viertelstunde auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Der entstandene Alkohol wurde durch Evakuieren vollständig entfernt, die Lösung mit konz. Salzsäure stark angesäuert und nach dem Erkalten, unbekümmert um ausgefallenes Kaliumchlorid, mindestens 10 mal mit Äther ausgeschüttelt. Die mit Sulfat getrocknete ätherische Lösung wurde bis auf einen kleinen Rest eingedampft und nach Zusatz von ca. 80 cm³ Benzol der Äther vollständig abdestilliert, wodurch die Dicarbonsäure schon ziemlich rein ausfällt. Zur Analyse wurde nochmals analog umgefällt, dann aus wenig Wasser unter

Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisiert. Smp. korr. 187—191° unter Zersetzung.

4,400 mg Subst. gaben 7,36 mg CO₂ und 1,33 mg H₂O
 6,726 mg Subst. gaben 0,306 cm³ N₂ (21°; 725 mm)
 C₈H₇O₄N Ber. C 45,10 H 3,29 N 6,57%
 Gef. „ 45,62 „ 3,38 „ 6,35%

4-Methyl-furan-2,3-dicarbonsäure-nitril-2 (VII).

Relativ wenig verunreinigt mit dem entsprechenden Amid liess sich dieses Nitril wie folgt bereiten:

1 Teil der obigen Oximino-dicarbonsäure (VI) wurde mit 2—3 Teilen Essigsäure-anhydrid zum Kochen erwärmt, wobei stürmische Gasentwicklung eintrat. Nach Aufhören derselben wurde etwas erkalten gelassen, im Vakuum nicht ganz zur Hälfte eingengt, und durch Zusatz von Benzol das ausgefallene Nitril möglichst vollständig angeschieden. Es wurde abgesaugt, mit wenig Benzol, dann mit Petroläther gewaschen, durch Aufnehmen in Sodalösung und Fällung mit Salzsäure gereinigt. Am reinsten wurde es durch Destillation unter gewöhnlichem Druck erhalten, offenbar weil Nebenbestandteile dadurch zerstört werden. Smp. korr. ca. 195—199°. Auf eine völlige Reinigung wurde verzichtet.

2,108 mg Subst. verbrauchten 0,675 cm³ 0,02-n. Lauge
 C₇H₅O₃N Ber. Äq.-Gew. 151
 Gef. „ 156

4-Methyl-furan-2,3-dicarbonsäure-amid-2 (VIII).

28 g Oximino-dicarbonsäure (VI) wurden in 75 cm³ heissem Wasser gelöst und nach Zusatz von 20 g festen Hydroxylamin-chlorhydrat ca. 7 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Die langsame Kohlendioxydentwicklung war dann beendet und es hatte sich eine grössere Menge fester Substanz abgeschieden, die hauptsächlich aus dem schwer löslichen Amid bestand, dem noch Nitril beigemischt war. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen. Der Rest des an Nitril reicheren Gemisches wurde durch erschöpfende Extraktion mit Äther gewonnen.

Zur Analyse wurde ein Teil der abgesaugten Masse zunächst aus viel Äther durch Abdestillieren und Zusatz von Benzol, dann aus kochendem Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisiert. Smp. 228—230° korr.

4,723 mg Subst. gaben 8,54 mg CO₂ und 1,71 mg H₂O
 4,400 mg Subst. gaben 0,339 cm³ N₂ (24°; 727 mm)
 4,558 mg Subst. verbrauchten 1,35 cm³ 0,02-n. Natronlauge
 C₇H₇O₄N Ber. C 49,70 H 4,14 N 8,28% Äq.-Gew. 169,1
 Gef. „ 49,31 „ 4,06 „ 8,47% „ 168,8

4-Methyl-furan-2,3-dicarbonsäure (IX).

Das rohe Nitril-Amidgemisch (VII und VIII) wurde in der 4-fachen Menge 50-proz. Kalilauge gelöst und 3 Stunden unter

Rückfluss in einem Ölbad von 140—150° erhitzt, worauf die Ammoniakentwicklung beendet war. Unter Kühlung wurde mit Salzsäure stark angesäuert, wodurch die Hauptmenge der Dicarbonsäure als hellbraunes Pulver, vermisch mit Kaliumchlorid, ausfiel. Es wurde abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und die Reste aus der wässrigen Lösung wieder durch Extraktion mit Äther gewonnen. Zur Analyse wurde aus kochendem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Smp. 233° korr. unter Zersetzung.

4,618 mg Subst.	gaben 8,38 mg CO ₂ und 1,52 mg H ₂ O
7,790 mg Subst.	verbrauchten 4,483 cm ³ 0,02-n. Natronlauge
C ₇ H ₆ O ₅	Ber. C 49,41 H 3,53% Äq.-Gew. 85
Gef. „	49,49 „ 3,68% „ 86,8

Im Hochvakuum lässt sich die Säure in kleinen Mengen fast unzersetzt sublimieren, beim Erhitzen im offenen Rohr wird das α -ständige Carboxyl abgespalten.

4-Methyl-furan-3-carbonsäure (XIII).

Eine Probe der obigen 4-Methyl-furan-2,3-dicarbonsäure wurde im offenen Röhrchen sublimiert. Um sicher zu sein, dass die Zersetzung vollständig war, wurde diese Prozedur mit dem Sublimat nochmals wiederholt. Hierauf wurde zur Reinigung im Hochvakuum umsublimiert und das rein weisse Produkt aus Benzol-Benzin-Gemisch umkrystallisiert. Weisse Nadeln, Smp. korr. 138—139°.

3,860 mg Subst.	gaben 8,075 mg CO ₂ und 1,71 mg H ₂ O
2,388 mg Subst.	verbrauchten 0,941 cm ³ 0,02-n. Natronlauge
C ₆ H ₆ O ₃	Ber. C 57,14 H 4,78% Äq.-Gew. 126
Gef. „	57,07 „ 4,96% „ 127

Die Säure ist in Wasser leicht löslich, diese Lösung gibt im Gegensatz zu den Furan-carbonsäuren, die die Carboxylgruppe in α -Stellung tragen, keine Fällung mit Eisen(III)chlorid. Auch muss die Dissoziationskonstante kleiner sein, da Kongo nicht gebläut wird. Die Konstitution ergibt sich mit Sicherheit daraus, dass der Mischschmelzpunkt mit der weiter unten beschriebenen 4-Methyl-furan-2-carbonsäure eine starke Depression ergibt.

4-Methyl-furan-2-carbonsäure-nitril (XI).

3,4 g rohes 4-Methyl-furan-2,3-dicarbonsäure-nitril-2 (VII) wurden in einem Destillationskölbchen mit 0,8 g Kupferbronze und 8 g Chinolin vermischt und im Metallbad ca. 20 Minuten lang auf 220° erhitzt. Unter Kohlendioxyd-Abspaltung destillierte eine geringe Menge Öl. Zum Schluss wurde die Heiztemperatur gesteigert, bis die ersten Tropfen Chinolin übergingen. — Das Destillat wurde in Äther aufgenommen, durch mehrmaliges Waschen mit verdünnter Salzsäure, dann verdünnter Natronlauge gereinigt, über Sulfat getrocknet und nach Abdestillieren des Äthers im Vakuum destilliert.

Ausbeute 1,3 g. Farbloses Öl. Sdp. _{12 mm} 57—58°. Starker Nitrilgeruch.

3,131 mg Subst. gaben 0,382 cm³ N₂ (24°; 729 mm)

C₆H₅ON Ber. N 13,10 Gef. N 13,45%

4-Methyl-furan-2-carbonsäure (XII).

0,4 g obigen Nitrils wurden mit der Lösung von 0,8 g Kaliumhydroxyd in ca. 0,5 cm³ Wasser und 10 cm³ Alkohol einige Stunden unter Rückfluss gekocht, bis keine Ammoniakentwicklung mehr festzustellen war. Dann wurde der Alkohol vollständig abdestilliert, der Rückstand mit etwas Wasser verdünnt und mit Salzsäure stark angesäuert. Die Hauptmenge der neuen Säure fiel aus, der Rest wurde durch Ausschütteln mit Äther gewonnen. Zur Analyse wurde aus Benzol-Benzin umkrystallisiert und im Hochvakuum sublimiert. Weisse Nadeln. Ausbeute: 0,3 g. Smp. 131—132° korr. Die wässrige Lösung reagiert auf Kongo schwach sauer und gibt mit Eisen(III)-chlorid einen orangen, flockigen Niederschlag eines Komplexes ähnlich wie Brenzschleimsäure und andere Furan- α -carbonsäuren.

5,810 mg Subst. verbrauchten 2,338 cm³ 0,02-n. Natronlauge

C₆H₆O₃ Ber. Äq.-Gew. 126; Gef. Äq.-Gew. 124,3.

β -Methyl-furan (X).

In einen 50 cm³ fassenden *Ladenburg*-Kolben wurden 5 g 4-Methyl-furan-2,3-dicarbonsäure (IX), 1 g Kupferbronze und 10 cm³ Chinolin gegeben, das Ansatzrohr durch einen Kühlmantel möglichst gut gekühlt und als Vorlage ein kleines Destillierkölbchen angeschlossen. Dann wurde im Metallbad erhitzt.

Die Kohlendioxydabspaltung erfolgte deutlich in zwei Stufen. Bei 250° trat starke Gasentwicklung auf, doch destillierte noch nichts, nach längerem Sieden (Bad 270—290°) von 15—20 Minuten ballte sich der Kolbeninhalt zu dunklen Aggregaten zusammen, gleichzeitig destillierte das Methyl-furan allmählich über. Zum Schluss wurde noch ein wenig Chinolin mit übergetrieben.

Das Destillat wurde nach Zusatz von etwas gekörntem Calciumchlorid destilliert, und das nunmehr klare Destillat über blanker Kalium-Natrium-Legierung rektifiziert. Farblose Flüssigkeit, Sdp. 63—64°. Ausbeute 1,2 g (= 50%). Als von Anfang an etwas Kupferoxyd neben der Kupferbronze zugesetzt wurde, begann die Reaktion schneller, doch blieb die Ausbeute ungefähr dieselbe.

Der Körper zeigt die in der Literatur beschriebenen Eigenschaften. Auf eine Analyse wurde wegen der grossen Flüchtigkeit verzichtet. Zum Nachweis ist die Überführung in den Aldehyd geeignet. (Siehe nächste Mitteilung.)

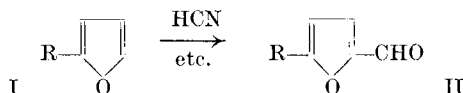
Zürich, Lab. für allgemeine und analytische Chemie,
Eidg. Techn. Hochschule.

Aldehydsynthesen in der Furanreihe II. Synthese der Elsholtzia-säure und des Elsholtzia-ketons

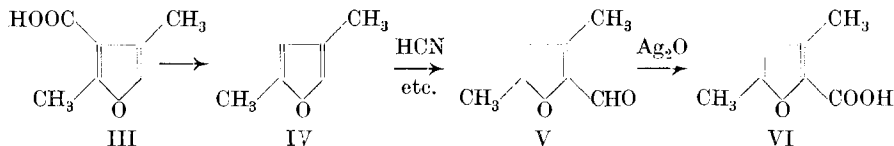
von T. Reichstein, H. Zschokke und A. Goerg.

(28. IX. 31.)

In einer früheren Arbeit¹⁾ ist gezeigt worden, dass Furan und in α -Stellung monosubstituierte Furane der Formel I, soweit untersucht, durch wasserfreie Blausäure nach der *Gattermann'schen* Methode in Aldehyde der Formel II übergeführt werden können.



Wie sich β -substituierte Furane bei dieser Reaktion verhalten, konnte seinerzeit nicht geprüft werden, da diese Körper nicht zur Verfügung standen, es soll dies in vorliegender Mitteilung an Hand von zwei Vertretern, dem β -Methyl-furan und dem 2,4-Dimethyl-furan gezeigt werden. — Die Herstellung des verwendeten β -Methyl-furans ist in der vorgängigen Mitteilung beschrieben. Das 2,4-Dimethyl-furan (IV) konnte leicht durch Decarboxylierung der auf verschiedenen Wegen zugänglichen²⁾ 2,4-Dimethyl-furan-3-carbonsäure (III) erhalten werden.



Beim 2,4-Dimethyl-furan ist nur eine α -Stelle frei, es war daher zu erwarten, dass diese bei der Behandlung durch die Aldehydgruppe besetzt wird. Dies ist in der Tat der Fall. Es entsteht einheitlich, wenn auch in schlechter Ausbeute, das 3,5-Dimethyl-furfurol (V). Durch Oxydation mit Silberoxyd wird es nämlich in eine Säure übergeführt, die mit der Ausgangssäure (III) isomer ist, folglich die Konstitution VI besitzen muss.

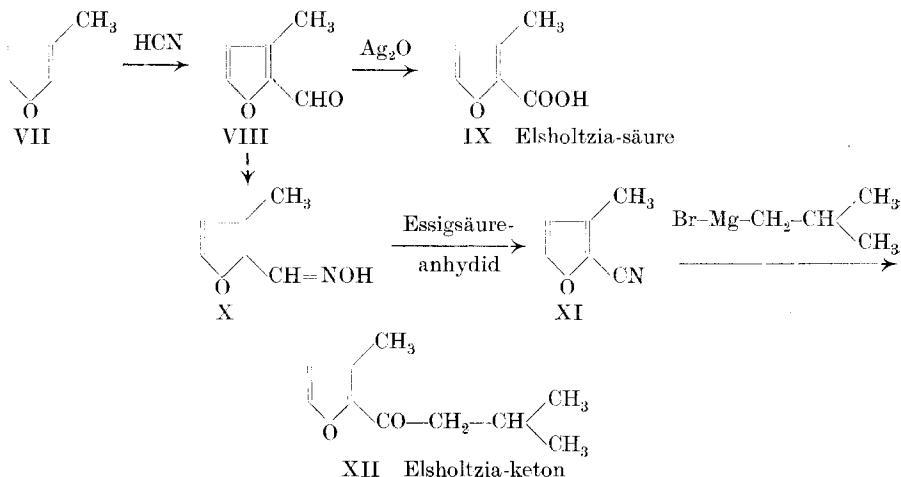
Bedeutend mehr Interesse hatte die Reaktion beim β -Methyl-furan. Es waren dort zwei Möglichkeiten für den Eintritt gegeben. Das Experiment lieferte in recht guter Ausbeute einen einheitlichen Aldehyd, dem die Formel VIII zukommt³⁾. Die Oxydation mit

¹⁾ Helv. **13**, 345 (1930).

²⁾ F. Feist, B. **35**, 1551 (1902).

³⁾ Der Eintritt in 2-Stellung war nach dem Verhalten der Elsholtzia-säure bei der Nitrierung mit einiger Wahrscheinlichkeit vorauszusehen. Vgl. I. J. Rinkes, Rec. **49**, 1118 (1930).

Silberoxyd ergab nämlich eine Säure, die sich als isomer mit den zwei in der vorangehenden Mitteilung beschriebenen Säuren, der 3-Methyl-furan-4-carbonsäure und der 3-Methyl-furan-5-carbonsäure erwies, somit das dritte und letzte Isomere, die 3-Methyl-furan-2-carbonsäure (IX) darstellen musste. Diese Formel wurde von *Asahina* und Mitarbeitern¹⁾ für die Elsholtzia-säure sichergestellt, die sie aus Elsholtzia-ke-ton durch Abbau erhalten hatten. Dass in der Tat Identität vorliegt, folgt aus den Daten, die im experimentellen Teil gegeben sind, zunächst dem Vergleich der Schmelzpunkte der freien Säure und 5 krystallisierter Derivate. Endlich hat uns Herr Prof. *Asahina* durch freundliche Übersendung einer kleinen Probe natürlicher Elsholtzia-säure eine direkte Mischprobe ermöglicht, die keine Depression gab. Es sei ihm auch hier der beste Dank ausgesprochen.



Um schliesslich das Elsholtzia-ke-ton (XII) selbst zu bereiten, wurde der Aldehyd (XIII) in sein Oxim (X) und dieses durch Essigsäure-anhydrid ins Nitril der Elsholtzia-säure (XI) übergeführt. Dieses lieferte durch Erhitzen mit Isobutyl-magnesium-bromid das gesuchte Keton, welches als Oxim und Semicarbazon charakterisiert wurde.

Versuche zur Herstellung höher methylierter Furane und zur Prüfung ihres Verhaltens sind im Gange.

Experimenteller Teil.

2,4-Dimethyl-furan (IV).

Die Decarboxylierung der 2,4-Dimethyl-furan-3-carbonsäure (III) nach *Shepard, Winslow* und *Johnson*²⁾ wurde wieder in einem

¹⁾ C. 1914, II, 1196; 1922, III, 913; 1924, II, 1694.

²⁾ Am. Soc. 52, 2083 (1930).

Ladenburg-Destillierkolben vorgenommen, als Vorlage diente ein eisgekühlter kleiner Destillierkolben.

5 g 2,4-Dimethyl-furan-3-carbonsäure, 1 g Kupferbronze und 10 g Chinolin wurden im Metallbad bis ca. 270—280° erhitzt. Unter Kohlendioxyd-entwicklung destillierte das Dimethyl-furan über, zuletzt wurde noch erhitzt, bis eben Chinolin begann mit überzugehen. Das Rohprodukt wurde zunächst über Calciumchlorid, dann über blanker Kalium-Natrium-Legierung destilliert.

Ausbeute 2,2 g (= 64%) farbloses Öl, Sdp._{720 mm} 93°. Riecht benzolartig.

3,5-Dimethyl-furfurol (3,5-Dimethyl-2-formyl-furan) (V).

Das Gemisch von 6,5 g 2,4-Dimethyl-furan, 11 cm³ wasserfreier Blausäure und 80 cm³ abs. Äther wurde unter Wasserausschluss bei — 20° mit Salzsäure-Gas gesättigt, zunächst einige Stunden bei 0°, dann über Nacht bei Zimmertemperatur (Wasserkühlung) stehen gelassen.

Es hatte sich nach dieser Zeit ein dunkelbrauner, zäher Honig am Boden abgesetzt, der von Krystallen durchsetzt war. Die überstehende Flüssigkeit wurde abgegossen, der Honig mit abs. Äther gewaschen, dann unter Kühlung in Wasser gelöst. Nach Zusatz von Pottasche, bis Kongo nicht mehr gebläut, Lakmus aber noch gerötet wurde, destillierten wir den gebildeten Aldehyd mit Wasserdampf ab. Das Destillat wurde mit Äther ausgezogen, diese Auszüge mit stark verdünnter Natronlauge unter Eiszusatz gewaschen, dann mit Sulfat getrocknet und durch Destillation von Äther befreit. Die Vakuumdestillation gab 1 g Aldehyd. Sdp._{13 mm} ca. 78° von sehr angenehmem Geruch.

Zur Analyse wurde das Semicarbazon hergestellt und aus Alkohol umkrystallisiert. Smp. korr. 220—221° unter Zersetzung.

4,548 mg Subst. gaben 8,86 mg CO₂ und 2,46 mg H₂O

3,100 mg Subst. gaben 0,660 cm³ N₂ (24°; 730 mm).

C₈H₁₁O₂N₃ Ber. C 53,00 H 6,13 N 23,20%

Gef. „ 53,13 „ 6,05 „ 23,50%

3,5-Dimethyl-brenzschleimsäure (3,5-Dimethyl-furan-2-carbonsäure) (VI).

Der obige Aldehyd oxydiert sich mit Silberoxyd bei Gegenwart von Alkali schwerer als dies sonst bei Furanaldehyden der Fall ist.

0,5 g 3,5-Dimethyl-furfurol wurden in 20 cm³ Alkohol gelöst und frisch aus 5 g Silbernitrat gefälltes, mit Wasser und Alkohol gewaschenes Silberoxyd eingetragen. In die Mischung wurden langsam 10 cm³ 2-n. Natronlauge eingetröpfelt, über Nacht stehen gelassen, dann ¼ Stunde vorsichtig gekocht, vom Silber usw. abgesaugt und dieses mit etwas Wasser ausgewaschen. Durch Ansäuern

der vom Alkohol im Vakuum möglichst befreiten alkalischen Lösung fiel der neue Körper sehr unrein aus. Er wurde mit Äther ausgeschüttelt, durch Ausziehen mit Sodalösung und Wiederfällung mit Säure vorgereinigt, dann im Hochvakuum sublimiert. Ausbeute ca. 0,6 g Rohprodukt, Smp. korr. 144°. Zur Analyse wurde zunächst aus Benzin, dann aus Wasser umkrystallisiert, und nochmals im Hochvakuum sublimiert. Smp. korr. 146—147°. Rein weiss.

3,739 mg Subst. gaben 8,27 mg CO₂ und 1,99 mg H₂O
 6,876 mg Subst. verbrauchten 2,49 cm³ 0,02-n. Natronlauge
 C₇H₃O₃ Ber. C 59,98 H 5,76% Äq.-Gew. 140
 Gef. „ 60,32 „ 5,96% „ 138

Die wässrige Lösung der Säure gibt mit Eisen(III)chlorid eine orange Fällung, wie andere Furan- α -carbonsäuren. Die als Ausgangsmaterial verwendete 2,4-Dimethylfuran-3-carbonsäure vom Smp. 122° gibt als Furan- β -carbonsäure keine solche.

3-Methyl-furfurol (Aldehyd der Elsholtzia-säure) (VIII).

2,75 g 3-Methyl-furan und 5 cm³ wasserfreie Blausäure wurden in 50 cm³ abs. Äther gelöst und unter Wasserausschluss bei — 15° mit Salzsäuregas gesättigt. Der verschlossene Kolben wurde zunächst 2 Stunden bei 0°, dann über Nacht in einem Becher mit Wasser von Zimmertemperatur stehen gelassen. Das dunkle, von Krystallen durchsetzte salzsaure Imin hatte sich am Boden abgeschieden. Die überstehende Lösung wurde abgegossen, der Krystallkuchen mit abs. Äther gewaschen, unter Kühlung in Wasser gelöst, dann soviel Pottaschelösung zugefügt, dass Kongo nicht mehr gebläut, Lakmus aber noch gerötet wurde, und mit Dampf destilliert. Der übergelassene Aldehyd wurde mit Äther gesammelt, mit stark verdünnter Natronlauge unter Eiszusatz gewaschen, die Lösung über Sulfat getrocknet, von Äther befreit und der Rückstand im Vakuum destilliert. Ausbeute 2,05 g farbloses Öl. Sdp._{12 mm} 60—61°. Die Reaktion mit Anilin-acetat ist rot, mit einem Stich ins Orange.

Zur Analyse wurde das Semicarbazon hergestellt durch Umsetzung von 0,2 g Aldehyd mit der Lösung von 0,5 g Semicarbazid-chlorhydrat und 0,75 g Natrium-acetat in 0,5 cm³ Wasser und 2 cm³ Methylalkohol. Das rasch ausfallende Produkt wurde mit Wasser gut ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Im Hochvakuum bei 110° getrocknet. Smp. 216—218° unter Zersetzung.

2,350 mg Subst. gaben 0,539 cm³ N₂ (24°; 729 mm)
 C₇H₃O₂N₃ Ber. N 25,15; Gef. N 25,28 %.

3-Methyl-brenzschleimsäure (Elsholtzia-säure) (IX).

6 g Silbernitrat wurden in heissem Wasser gelöst und mit überschüssiger verdünnter Natronlauge gefällt. Das entstandene Silberoxyd wurde gut mit Wasser ausgewaschen und in einem Kölbchen mit ca. 20 cm³ Wasser aufgeschwemmt. Zu dieser Aufschwemmung wurden 0,7 g 3-Methyl-furfurol zugegeben und unter gutem Um-

schütteln und Wasserkühlung sehr langsam 5 cm³ 2-n. Natronlauge zugetropft. Nach einer Stunde war der Geruch des Aldehyds verschwunden, es wurde noch leicht erwärmt, vom Silber usw. abfiltriert und mit Wasser gut nachgewaschen. Aus der klaren Lösung fällt die Säure auf Zusatz von viel Salzsäure flockig aus. Sie wird mit Äther gesammelt, getrocknet und nach Abdestillieren des Lösungsmittels aus Benzin (Sdp. ca. 120°) umkrystallisiert. Lange weisse Nadeln, Smp. korr. 135—136°, die nochmals aus heissem Wasser umgelöst wurden. Ebenfalls Nadeln, Smp. korr. 136—137°. Zur Analyse wurde im Hochvakuum sublimiert.

4,291 mg Subst. gaben 9,02 mg CO₂ und 1,83 mg H₂O

C₆H₆O₃ Ber. C 57,12 H 4,80%

Gef. „ 57,33 „ 4,77%

Die Säure gibt mit den zwei anderen, in der vorigen Mitteilung beschriebenen β -Methyl-furan-carbonsäuren starke Schmelzpunkt-Depressionen, wodurch die Konstitution bereits sichergestellt wird, ferner zeigte eine Probe von Herrn Prof. Y. *Asahina* in entgegenkommender Weise übersandter, natürlicher Elsholtzia-säure nach derselben Reinigung, sowie die Mischprobe genau denselben Smp. korr. 136—137°. Schliesslich wurden noch 0,4 g der synthetischen Säure mit Thionylchlorid ins Säurechlorid übergeführt, welches im Vakuum unter 12 mm Druck bei 80° übergang und beim Kühlen erstarrte. Es zeigte den Smp. 18,5—19,5°. Es wurden daraus noch die folgenden vier von Y. *Asahina* und Mitarbeitern¹⁾ beschriebenen Derivate hergestellt:

Amid. Aus 0,1 g Chlorid mit überschüssigem ätherischen Ammoniak. Die vom Salmiak abfiltrierte ätherische Lösung wurde eingedampft und der Rückstand aus Benzol mit wenig Benzinzusatz umkrystallisiert und im Vakuum sublimiert.

Anilid: Aus 0,1 g Chlorid mit ätherischem Anilin im Überschuss. Lösung mit verd. Säure und verd. Lauge neutral gewaschen, getrocknet, eingedampft und Rückstand aus Benzin umkrystallisiert (mit Pentan nachwaschen). Im Hochvakuum sublimiert.

Methylester: Aus 0,1 g Chlorid mit 0,4 g Methylalkohol. 20 Minuten gekocht, mit Äther-Pentangemisch und Wasser aufgearbeitet, mit Lauge gewaschen. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels aus Pentan umkrystallisiert. Im Hochvakuum sublimiert.

Äthylester: Analog wie Methylester mit Äthylalkohol.

Übersicht der Schmelzpunkte.

	Gefunden	Nach Lit. für Naturprodukt
Amid	90—90,5°	85—86°
Anilid	90,5—91°	91°
Methylester	37,5—38°	36—38°
Äthylester	47—48°	47—48°

¹⁾ C. 1914, II, 1196; 1922, III, 913; 1924, II, 1694.

Die Elsholtzia-säure gibt in wässriger Lösung mit Eisen(III)-chlorid eine orange Fällung.

3-Methyl-furfuraldoxim (X).

2 g Hydroxylamin-chlorhydrat und 3 g Natriumacetat wurden in wenig Wasser gelöst, 2 g 3-Methyl-furfurol und so viel Methylalkohol zugesetzt, dass letzteres ganz gelöst wurde. Nach 2-stündigem Kochen unter Rückfluss wurde das Methanol grösstenteils abdestilliert, der Rückstand mit Wasser und Äther getrennt, die ätherischen Lösungen mit Wasser und Bicarbonat gut ausgewaschen, mit Sulfat getrocknet und durch Destillation vom Äther befreit. Der kristalline Rückstand wurde im Vakuum destilliert.

Ausbeute 2,2 g. Sdp. $_{12\text{ mm}}$ ca. 106° , Smp. $73\text{--}76^{\circ}$. Es liegt wahrscheinlich ein Gemisch der zwei möglichen Oxime vor.

Elsholtzia-säurenitril (XI).

Die 2,2 g obigen Oxims wurden mit 4 cm³ Essigsäure-anhydrid 2 Stunden unter Rückfluss gekocht (Ölbad $150\text{--}170^{\circ}$). Dann wurde mit Wasser verdünnt und mit Dampf destilliert. Das Destillat wurde mit Äther ausgeschüttelt und die Lösungen mit verdünnter Soda neutral gewaschen, getrocknet und von Äther befreit. Der Rückstand im Vakuum destilliert. Ausbeute 1,55 g farbloses Öl, Sdp. $_{12\text{ mm}}$ $54,5\text{--}55^{\circ}$, Smp. ca. 19° .

Elsholtzia-keton (XII).

0,5 g Magnesium, das durch Erhitzen mit etwas Jod aktiviert worden war, wurden mit 2,8 g gereinigtem¹⁾ Isobutylbromid in abs. Äther der Grignard'schen Reaktion unterworfen. Hierauf wurde 1 g Elsholtzia-säurenitril zugesetzt und der Äther unter Wasserausschluss auf dem Wasserbad abdestilliert. Der dicke sirupöse Rückstand wurde noch 20 Min. auf dem Wasserbad weiter erwärmt, dann abkühlen gelassen, in abs. Äther gelöst, mit Eis und verdünnter Salzsäure zerlegt und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde mit Äther ausgeschüttelt, die Lösungen mit Wasser und verdünnter Sodalösung gewaschen, getrocknet, von Äther befreit und der Rückstand im Vakuum destilliert.

Ausbeute 0,85 g, Sdp. $_{12\text{ mm}}$ $91\text{--}94^{\circ}$. Farbloses Öl von eigenlichem Geruch. Ein geringer Nachlauf wurde vernachlässigt.

Das Nitril reagiert bei halbstündigem Kochen unter Rückfluss mit der Grignard-Lösung nur spurenweise und wird bei der Aufarbeitung grösstenteils unverändert zurückgewonnen, so dass obige Arbeitsweise einzuhalten ist.

¹⁾ Das käufliche Isobutylbromid enthält offenbar viel Isobutylalkohol oder ähnliche Beimengungen. Es wurde mit konz. Schwefelsäure mehrmals in der Kälte durchgeschüttelt dann mit Wasser und Lauge gewaschen und nach dem Trocknen über Calciumchlorid im Widmer-Kolben fraktioniert.

Zur Analyse wurde das Semicarbazon bereitet, durch Umsatz mit überschüssiger Semicarbazid-Mischung in wenig Wasser und Methylalkohol bis zur Lösung. Nach Stehen über Nacht wurde der Methylalkohol in offener Schale abdunsten gelassen, das ausfallende Semicarbazon abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus abs. Alkohol umkrystallisiert. Mit Äther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Smp. 171,5—172° korr. Lit.¹⁾ 171°.

2,228 mg Subst. gaben 0,383 cm³ N₂ (23°; 727 mm)

C₁₁H₁₇O₂N₃ Ber. N 18,85; Gef. N 18,96%.

Zur weiteren Charakterisierung wurde das Oxim bereitet. 0,2 g über das Semicarbazon gereinigtes Keton wurden mit der Lösung von 0,5 g Hydroxylamin-chlorhydrat und 0,75 g Natriumacetat in wenig Wasser versetzt und so viel Alkohol zugegeben, dass sich das Keton in der Hitze löste. Nach 4-stündigem Kochen unter Rückfluss wurde der Alkohol grösstenteils abdestilliert, der Rückstand mit Wasser und Äther getrennt und die ätherischen Lösungen gut mit Wasser und Bicarbonat ausgewaschen, getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der im Hochvakuum als farbloses Öl destillierende Rückstand erstarrte erst nach längerem Durchkratzen in der Kälte und zeigte roh einen Smp. 51,5—52,5°. Der Körper ist in allen üblichen organischen Reagentien sehr leicht löslich. Zur Reinigung wurde aus wenig Pentan durch Ausfrieren bei —50° krystallisiert (Impfen) und mit Pentan, das auf —80° gekühlt war, nachgewaschen. Der so gereinigte Körper gab aus verdünntem Methylalkohol schöne farblose Nadeln, die im Hochvakuum getrocknet wurden. Smp. 54—54,5°. Für das Naturprodukt ist in der Literatur 54° angegeben.

Zürich, Lab. für allgemeine und analytische Chemie.
Eidg. Techn. Hochschule.

Recherches sur l'obtention des méthylamines par déshydratation catalytique du système ammoniac-alcool méthylique

par E. Briner et J. Gandillon.

(13. X. 31.)

On sait le grand développement industriel pris ces dernières années par les synthèses catalytiques de l'ammoniac et de l'alcool méthylique. Ces deux fabrications, qui présentent d'ailleurs beaucoup d'analogie dans leur réalisation technique — association de hautes pressions à l'emploi de catalyseurs — mettent l'ammoniac et l'alcool méthylique, en grandes quantités et à bas prix, à disposition du chimiste. Il était donc indiqué d'examiner les réactions

¹⁾ C. 1914, II, 1196; 1922, III, 913; 1924, II, 1694.

Zur Analyse wurde das Semicarbazon bereitet, durch Umsatz mit überschüssiger Semicarbazid-Mischung in wenig Wasser und Methylalkohol bis zur Lösung. Nach Stehen über Nacht wurde der Methylalkohol in offener Schale abdunsten gelassen, das ausfallende Semicarbazon abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus abs. Alkohol umkrystallisiert. Mit Äther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Smp. 171,5—172° korr. Lit.¹⁾ 171°.

2,228 mg Subst. gaben 0,383 cm³ N₂ (23°; 727 mm)

C₁₁H₁₇O₂N₃ Ber. N 18,85; Gef. N 18,96%.

Zur weiteren Charakterisierung wurde das Oxim bereitet. 0,2 g über das Semicarbazon gereinigtes Keton wurden mit der Lösung von 0,5 g Hydroxylamin-chlorhydrat und 0,75 g Natriumacetat in wenig Wasser versetzt und so viel Alkohol zugegeben, dass sich das Keton in der Hitze löste. Nach 4-stündigem Kochen unter Rückfluss wurde der Alkohol grösstenteils abdestilliert, der Rückstand mit Wasser und Äther getrennt und die ätherischen Lösungen gut mit Wasser und Bicarbonat ausgewaschen, getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der im Hochvakuum als farbloses Öl destillierende Rückstand erstarrte erst nach längerem Durchkratzen in der Kälte und zeigte roh einen Smp. 51,5—52,5°. Der Körper ist in allen üblichen organischen Reagentien sehr leicht löslich. Zur Reinigung wurde aus wenig Pentan durch Ausfrieren bei —50° krystallisiert (Impfen) und mit Pentan, das auf —80° gekühlt war, nachgewaschen. Der so gereinigte Körper gab aus verdünntem Methylalkohol schöne farblose Nadeln, die im Hochvakuum getrocknet wurden. Smp. 54—54,5°. Für das Naturprodukt ist in der Literatur 54° angegeben.

Zürich, Lab. für allgemeine und analytische Chemie.
Eidg. Techn. Hochschule.

Recherches sur l'obtention des méthylamines par déshydratation catalytique du système ammoniac-alcool méthylique

par E. Briner et J. Gandillon.

(13. X. 31.)

On sait le grand développement industriel pris ces dernières années par les synthèses catalytiques de l'ammoniac et de l'alcool méthylique. Ces deux fabrications, qui présentent d'ailleurs beaucoup d'analogie dans leur réalisation technique — association de hautes pressions à l'emploi de catalyseurs — mettent l'ammoniac et l'alcool méthylique, en grandes quantités et à bas prix, à disposition du chimiste. Il était donc indiqué d'examiner les réactions

¹⁾ C. 1914, II, 1196; 1922, III, 913; 1924, II, 1694.

de ces deux corps pouvant conduire à des composés offrant de l'intérêt au point de vue de leur utilisation actuelle ou future.

Cette idée nous a tout naturellement amenés à l'étude de l'obtention des méthylamines par déshydratation catalytique du système ammoniac-alcool méthylique. Ces méthylamines, qui sont susceptibles de plusieurs emplois, notamment dans l'industrie des matières colorantes et des produits pharmaceutiques, s'obtiennent généralement par réaction en autoclave de l'ammoniac sur le chlorure de méthyle.

Sous réserve de rendements suffisants, le procédé catalytique paraît de prime abord présenter certains avantages: partant de l'alcool méthylique, qui est maintenant fourni abondamment par l'industrie, il est plus direct et il permet d'éviter l'emploi d'un autoclave. Il donne, il est vrai, aussi un mélange des différentes bases; mais il y avait précisément à voir si, en agissant sur les facteurs influençant la catalyse, il n'était pas possible de favoriser la production de l'une ou l'autre des amines. Un tel résultat aurait permis de simplifier les opérations délicates et coûteuses de séparation de ces amines¹⁾.

En outre, du point de vue scientifique, l'étude systématique de ce problème était susceptible aussi d'apporter d'intéressants renseignements sur les particularités de la catalyse de déshydratation opérée au moyen d'une masse de contact. Ce sont là les principaux motifs qui nous ont déterminés à entreprendre cette étude.

Travaux antérieurs. Sabatier et Mailhe²⁾, les premiers, eurent l'idée de préparer catalytiquement les amines en faisant réagir l'ammoniac sur les vapeurs des alcools en présence de catalyseurs de déshydratation tels que la thorine, l'alumine, etc. Dans un travail plus récent, Smolenski³⁾ étudie spécialement la production des éthylamines; mais il consacre aussi dans son ouvrage un court paragraphe aux méthylamines. Faisant passer le système $\text{NH}_3\text{--CH}_3\text{OH}$ sur de l'alumine à des températures de 300–320°, il obtient un mélange des trois amines, avec des rendements (calculés sur l'alcool) de 30 à 50%.

Nous trouvons encore mention de recherches sur le sujet dans un mémoire de Brown et Reid⁴⁾. Ces auteurs se sont occupés surtout de la préparation des butyl-, propyl- et éthylamines par déshydratation des alcools correspondants mélangés à l'ammoniac, en se servant comme catalyseurs de thorine, oxyde bleu de tungstène, alumine et silica-gel. Opérant avec ce dernier, ils ont fait aussi quelques déterminations sur la

¹⁾ Les procédés de séparation sont basés sur les différences de volatilité des amines, sur les différences de solubilité de leurs chlorhydrates dans différents dissolvants (eau, eau-alcool méthylique, chloroforme), sur la différence de comportement des amines vis-à-vis de l'acide nitreux, sur le déplacement du chlorhydrate de l'ammoniac par la mono- et la diméthylamines (brevet anglais 218458), sur la réaction entre les amines primaires et secondaires et l'acide formique ou les acides gras supérieurs (brevet allemand 454459). Un exposé plus complet sur cette question se trouve dans la thèse de J. Gandillon, Genève 1931.

²⁾ C. r. **150**, 823 (1910), et Sabatier, «La Catalyse en Chimie organique».

³⁾ Roczniki Chemji **1**, 232–242 (1921).

⁴⁾ J. Phys. Chem. **28**, 1067–1076 (1924).

préparation des méthylamines à partir de l'alcool méthylique et de l'ammoniac. Ils ont notamment reconnu une température optimum de réaction (480°) en faisant passer un mélange renfermant 1,5 volume de NH_3 pour un volume de CH_3OH vapeur sur du silica-gel préparé par un procédé spécial. Les quantités totales d'amines formées rapportées à 100 molécules d'alcool représentent un rendement de 34,1% avec une proportion d'alcool transformé de 55,8% et la répartition suivante des amines: primaire, 14,5%; secondaire 17,9% et tertiaire 1,9%.

Nous devons encore mentionner un brevet¹⁾, dont nous avons pris connaissance alors que nos recherches étaient terminées. Il porte sur un procédé de méthylation de l'ammoniac, et il indique entre autres que la préparation des méthylamines peut se faire en faisant passer des vapeurs d'oxyde de méthyle et de gaz ammoniac sur de l'alumine chauffée entre 380° et 420° . C'est donc un procédé analogue à celui que nous avons étudié à la seule différence que l'alcool méthylique est remplacé par l'oxyde de méthyle. Or ce dernier corps s'obtient à partir de l'alcool méthylique, soit par déshydratation à l'aide de l'acide sulfurique, soit par déshydratation catalytique sur de l'alumine chauffée à 250 — 350° . Le seul avantage que l'on pourrait trouver à réaliser la déshydratation catalytique en deux étapes: production d'oxyde, puis production des amines, résiderait dans l'obtention de l'une des méthylamines à l'exclusion des autres. En partant de l'oxyde de méthyle, la réaction chimique, telle qu'elle s'écrit sur le papier du moins, semblerait devoir conduire exclusivement à la diméthylamine. Mais ce n'est précisément pas le cas puisque les auteurs signalent qu'ils obtiennent à la fois les trois amines. Nous reviendrons sur ce résultat dans les considérations générales développées à la fin de ce mémoire.

Comme on le voit par cette brève revue, aucune de ces recherches antérieures ne constitue une étude systématique d'ensemble du problème telle que nous entendions la faire, soit un examen méthodique de l'action exercée par les différents facteurs influençant la déshydratation catalytique: température, composition du mélange, durée de contact avec le catalyseur, nature du catalyseur.

Mode opératoire.

Pour atteindre cet objectif, nous avons élaboré le mode opératoire que nous décrivons succinctement ci-après²⁾.

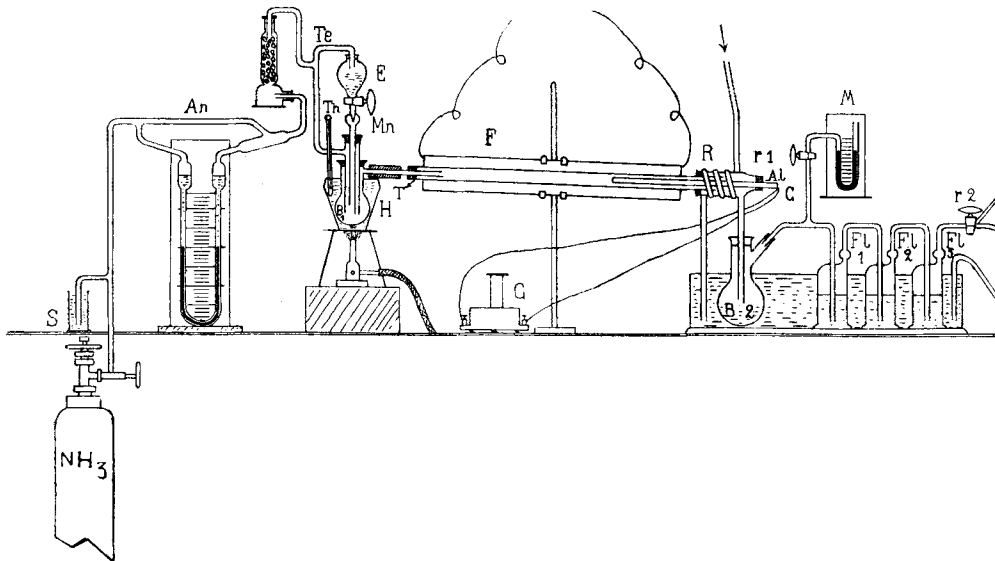
L'alcool méthylique contenu dans un entonnoir gradué à robinet *E* (voir la figure) tombe goutte à goutte dans le fond d'un ballon à distiller *B*₁, servant de chambre de vaporisation et de mélangeur; ce ballon est immergé dans un bain d'huile *H* porté à 170° environ pour assurer une volatilisation rapide et complète de l'alcool méthylique. Le poids d'une goutte ayant été exactement déterminé au préalable, il est facile de régler le débit de l'alcool à l'aide du robinet. L'ammoniac provenant d'un tube traverse l'anémomètre *An* à deux liquides, tétrachlorure de carbone et eau saturée d'ammoniac. On a gradué cet appareil très simplement en le faisant fonctionner à divers débits et en dosant l'ammoniac qui a circulé. En marche normale, l'ammoniac pénètre dans une tour à dessécher, garnie de potasse caustique solide et de là dans la chambre *B*₁ par l'intermédiaire d'une tubulure soudée à une pièce en verre *Mn* entourant le tube d'amenée de l'alcool et plongeant presque au fond du ballon.

Pour permettre aux gouttes d'alcool de tomber régulièrement, un tube *Te* relie la sortie de la tour à l'entonnoir *E*, assurant ainsi l'égalisation des pressions dans l'appareil. Le mélange ammoniac-vapeur d'alcool sort du ballon *B*₁ par la tubulure latérale, laquelle est maintenue à une température suffisante pour éviter une condensation

¹⁾ Brevet français n° 626559.

²⁾ Pour une description plus détaillée, voir la thèse de *J. Gandillon*, Genève 1931.

par un chauffage électrique. Le mélange gazeux passe ensuite dans le tube-laboratoire *T'* en porcelaine vernissée (longueur 80 cm., diamètre intérieur 2 cm.). Celui-ci est placé dans un four électrique cylindrique à résistance, permettant un chauffage uniforme. Un couple thermoélectrique Ni-Ag enfermé dans une gaine de porcelaine, pénètre dans l'intérieur même du tube-laboratoire, de façon que la soudure soit à peu près au milieu; ainsi on connaît à quelques degrés près la température réelle du système réagissant au contact du catalyseur.



Les produits de la réaction sont conduits par un tube de verre traversé par les fils du couple dans un ballon à deux tubulures *B*₂ contenant de l'acide sulfurique dilué. Un réfrigérant *R*, constitué par un petit tuyau de plomb enroulé autour du tube, assure un premier refroidissement tout en protégeant le joint contre tout échauffement préjudiciable pour l'étanchéité. L'absorption des amines non retenues dans le ballon *B*₂ s'achève dans trois flacons laveurs *Fl*₁, *Fl*₂, *Fl*₃, en série remplis d'acide sulfurique dilué. Pour éviter l'échauffement dû à la chaleur dégagée par l'absorption, ballon et flacons-laveurs sont plongés dans un bac d'eau froide. Dans certaines expériences, les produits gazeux non absorbés de la réaction sont recueillis en vue de leur analyse dans un gazomètre placé à la suite des laveurs. Pour compléter cette description des appareils, mentionnons encore une soupape de sûreté *S*, placée entre le tube d'ammoniac et l'anémomètre, qu'elle est destinée à protéger, et un petit manomètre *M* indiquant la pression dans le tube-laboratoire. Pour maintenir cette pression aux environs de la pression atmosphérique, on aspire légèrement, soit à l'aide d'une trompe par le robinet à trois voies *r* 2, soit à l'aide du gazomètre lorsque ce dernier est branché sur le circuit.

Les conditions de contact entre catalyseur et mélange gazeux devant être réglées aussi bien que possible, nous avons pris les précautions suivantes pour la mise en place du catalyseur dans le tube. Le catalyseur en poudre est disposé bien régulièrement dans une rigole demi-cylindrique de tôle; cette rigole est introduite dans le tube, puis retournée de manière à répartir la masse de contact en une traînée bien régulière dans le milieu du tube.

Méthode analytique. Comme on l'a vu dans l'exposé bibliographique — ce que nos expériences confirmeront —, la déshydratation du système alcool méthylque-ammoniac en présence d'un catalyseur conduit à la formation simultanée des différentes méthylamines. La solution contenue dans les laveurs et le ballon *B*₂ devrait donc ren-

fermer les sels de trois bases méthylées à côté d'une certaine quantité de sel ammoniacal. Celui-ci est dû au fait que, le plus souvent, pour fixer une forte proportion d'alcool méthylique, nous avons employé un excès d'ammoniac.

Le problème analytique consisterait donc à trouver une méthode quantitative et si possible rapide de séparation et de dosage des trois méthylamines et de l'ammoniac. Les propriétés physiques de ces 4 corps sont trop voisines pour se prêter, au laboratoire du moins, à une séparation quantitative par fractionnement. Rappelons par exemple les points d'ébullition qui sont $-33,3^{\circ}$ pour l'ammoniac, $-6,5^{\circ}$ pour la monométhylamine, $+7,4^{\circ}$ pour la di- et $+3,5^{\circ}$ pour la tri-. Cependant la différence de solubilité des chlorhydrates dans le chloroforme pourra permettre une première séparation de la di- et de la triméthylamine d'avec la monométhylamine et l'ammoniac¹⁾.

Il fallait donc avoir recours à des méthodes fondées sur les propriétés chimiques. C'est ce qu'ont fait *Weber et Wilson*²⁾ dans le travail qu'ils ont publié sous le titre « Les méthodes de séparation et de détermination quantitative des amines aliphatiques inférieures en présence d'ammoniac ».

Avant d'utiliser une méthode de ce genre, qui est nécessairement longue et délicate, nous avons procédé à quelques essais d'analyse par conductométrie. La technique adoptée pour cette dernière a consisté, soit à déplacer les bases de leurs sels pour la soude caustique en déterminant la conductibilité après chaque addition d'alcali, soit à suivre conductométriquement la neutralisation du mélange amines-ammoniac par l'acide chlorhydrique titré. Mais les courbes de conductibilité tracées en fonction des volumes de réactif ajoutés n'ont présenté qu'un seul point d'inflexion net, qui correspond à la somme triméthylamine-ammoniac. Nous avons donc dû renoncer à ce procédé pour recourir aux méthodes chimiques selon la marche proposée par *Weber et Wilson*, que nous avons perfectionnée en la modifiant quelque peu. Voici les principes de la méthode suivie³⁾:

Le liquide renfermé dans le ballon *B*, et les laveurs est versé dans un ballon jaugé. On prélève de cette solution des prises exactement mesurées sur lesquelles on procède aux opérations analytiques énumérées ci-après:

A) Sur une première prise, on détermine l'alcalinité totale par déplacement de l'ammoniac et des amines au moyen de soude caustique. Pour tous ces dosages par déplacement des bases volatiles par un alcali fixe, nous avons utilisé l'appareil classique pour ce genre de travail, mais en substituant à l'appareil à boule une colonne de *Vigreux*, ce qui évite l'entraînement vésiculaire de la soude caustique.

B) Sur une seconde prise, on dose l'alcalinité due à l'ammoniac en précipitant le dernier, non pas par l'oxyde jaune de mercure, comme le prescrivent *Weber et Wilson* (l'oxyde jaune de mercure retient de petites quantités de méthylamines), mais par le nitrite cobaltico-sodique, selon les indications de *Leone*⁴⁾. Pour n'avoir pas trop de liquide à filtrer dans cette opération, nous avons utilisé la plus petite prise compatible avec le degré d'exactitude cherché. Dans le précipité filtré et lavé, on déplace, par la soude caustique, l'ammoniac, que l'on dose (alcalinité ammoniacale) comme on a procédé en A).

C) L'alcalinité due aux amines est obtenue par différence entre l'alcalinité totale et l'alcalinité ammoniacale.

D) Sur une troisième prise, on dose simultanément l'alcalinité de la monométhylamine et de l'ammoniac à l'aide de l'appareil de *Van Slyke*. Cet appareil est destiné, comme on sait, à l'analyse des amines primaires et de l'ammoniac par mesure de l'azote dégagé lors de la réaction de ces corps avec l'acide nitreux. Selon *Van Slyke* et d'autres auteurs, il faut diminuer de 2% les résultats obtenus, qui sont toujours trop forts. Nous avons fait quelques essais de contrôle sur des sels d'ammoniac et de méthylamines purs et

1) *Bertheaume*, C. r. **150**, 1251 (1910).

2) *J. Biol. Chem.* **35**, 385 (1918).

3) Pour plus de détails, voir la thèse de *J. Gandillon*, Genève, 1931.

4) *G.* **55**, 246 (1925).

vérifié la justesse de cette correction. Des valeurs ainsi déterminées, il suffit de déduire l'alcalinité ammoniacale pour obtenir l'alcalinité se rapportant à la monométhylamine.

E) Sur une quatrième prise, on dose la triméthylamine en mettant à profit la réaction de l'acide nitreux. Nous avons trouvé avantage à faire agir l'acide nitreux sur l'ensemble des bases plutôt que sur le système préalablement débarrassé de l'ammoniac, ainsi que le préconisent *Weber* et *Wilson*. La prise, additionnée de nitrite de sodium et d'acide acétique, est abandonnée pendant une nuit à la température ordinaire. Nous verrons plus loin pour quelle raison la réaction à chaud pratiquée par *Brown* et *Reid* occasionne des causes d'erreur. La prise est ensuite neutralisée jusqu'à légère acidité restante, puis transvasée dans le ballon de l'appareil distillatoire. Après avoir chassé les oxydes d'azote par un courant d'air, on alcalinise fortement avec de la soude caustique et l'on poursuit comme en A), ce qui donne l'alcalinité correspondant à la triméthylamine.

F) L'alcalinité due à la diméthylamine se déduit par différence entre la valeur (obtenue en C) se rapportant aux amines totales et celle (obtenue en D) relative à la somme mono- et triméthylamine. On peut également procéder comme suit: faire deux prises et doser sur l'une l'amine tertiaire, comme plus haut; sur l'autre déterminer la somme di- et triméthylamine en traitant par l'acide nitreux et en réduisant ensuite la nitroso-diméthylamine en amine par le zinc et l'acide chlorhydrique. Ensuite distiller après alcalinisation. Des essais de contrôle ont montré que cette méthode est plus longue et moins exacte que l'autre, aussi ne l'avons-nous plus pratiquée.

Pour nous rendre compte du degré d'exactitude possible de nos analyses, nous avons fait quelques vérifications sur deux mélanges de sels ammoniacaux et de sels de méthylamines préparés artificiellement; voici les résultats:

Tableau I.

	Mélange N° 1		Mélange N° 2	
	cm ³ N présent	cm ³ N trouvé	cm ³ N présent	cm ³ N trouvé
Alcalinité totale	21,93	21,92	22,45	22,45
Ammoniac	16,43	16,44	17,13	17,11
Amines totales	5,50	5,48 ¹⁾	5,32	5,34 ¹⁾
Monométhylamine . . .	3,04	3,00 ¹⁾	2,33	2,30 ¹⁾
Diméthylamine	1,00	1,03 ¹⁾	1,38	1,42 ¹⁾
Triméthylamine	1,46	1,45	1,61	1,62

De l'examen de ce tableau, on tire les conclusions suivantes: l'exactitude est généralement amplement suffisante; le dosage des amines totales et de la triméthylamine donnent des valeurs sûres. L'analyse des mono- et diméthylamines est moins précise, ce qui n'a rien d'étonnant puisque ces bases sont obtenues par différence; si l'on considère leur somme, on voit que la valeur de celle-ci est bonne.

Pour diminuer le plus possible les erreurs, nous avons toujours opéré chaque analyse à double et nous refaisions toute détermination dans laquelle les écarts étaient de 2% et plus.

*Remarque concernant le dosage de la triméthylamine et l'action
de l'acide nitreux sur cette base.*

Signalons encore que la température joue un grand rôle dans le mode d'action de l'acide nitreux sur la triméthylamine et que, lors-

¹⁾ Par différence.

qu'on travaille à chaud, la règle classique citée dans la plupart des traités, savoir que les amines tertiaires ne réagissent pas avec l'acide nitreux, se trouve être fausse, du moins pour les termes inférieurs.

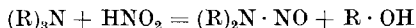
Voici comment nous sommes arrivés à cette constatation: dès nos premiers essais, nous avons été frappés des quantités relativement grandes de triméthylamine que nous obtenions par rapport à celles indiquées dans leur publication par *Brown* et *Reid*; ces auteurs opéraient, il est vrai, sur du «silica-gel» et nous sur de l'alumine, dans des conditions légèrement différentes. Aussi notre première idée fut que cette divergence provenait de la nature même du catalyseur, l'alumine favorisant la production de la base triméthylée (en réalité, ce n'est pas le cas). Mais, d'autre part, cette même divergence se trouvait concorder justement avec une différence dans le mode de dosage de la triméthylamine; *Brown* et *Reid* faisaient agir l'acide nitreux à chaud sur le mélange à analyser, tandis que, travaillant selon les données de *Weber* et *Wilson*, nous opérons à froid.

Pour tirer au clair cette question, nous avons préparé des solutions de chlorhydrate de triméthylamine pur, de concentrations diverses, mais connues. Nous les avons soumises à l'action de l'acide nitreux à la température ordinaire selon le procédé habituel et, dans ce cas, nous avons toujours retrouvé exactement les quantités dont nous étions partis. Pour être certain de ce résultat, nous avons soigneusement vérifié la pureté de ce chlorhydrate; une analyse selon *van Slyke* nous montra qu'il était exempt de chlorure d'ammonium et de chlorhydrate de monométhylamine; d'autre part, l'action de l'acide nitreux à la température ordinaire n'a donné aucune nitroso-diméthylamine (cette dernière se forme facilement déjà à 15°), ce qui prouve l'absence de la base secondaire. Le sel dont nous nous sommes servi était donc bien à 100% et notre mode de dosage de la triméthylamine, en opérant à la température ambiante, est donc bien exact.

En revanche, si l'on travaille à chaud selon les indications de *Brown* et *Reid* (chauffage de la solution à reflux au bain-marie pendant une heure), on trouve des chiffres trop faibles et des pertes en amine tertiaire variant entre 58 et 65%.

Il résulte bien de cette étude critique que la triméthylamine est attaquée par l'acide nitreux à chaud. Nous croyons devoir insister sur ce fait, car nous ne l'avons trouvé mentionné que dans un brevet de *Merck*¹⁾. Ce brevet revendique un procédé de fabrication des nitrosamines par action, à température élevée, d'acide nitreux en excès sur les amines tertiaires de caractère aliphatique, seules ou en présence de bases secondaires. Dans un exemple cité dans le brevet, le rendement de transformation de la triméthylamine atteint 66%. *Merck* fait aussi remarquer l'absence de données sur ce sujet dans les traités qui enseignent tous que les amines tertiaires aliphatiques, à la différence des amines primaires et secondaires, ne sont pas attaquées par l'acide nitreux.

Comme on vient de le voir, les choses se passent autrement à chaud, surtout en présence d'un grand excès d'acide nitreux; l'amine tertiaire se décompose alors en nitrosamine et en alcool selon l'équation:

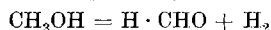


¹⁾ Brevet allemand n° 400313.

Il convient donc de noter que la non réaction, considérée comme classique, de l'acide nitreux sur les amines tertiaires ne concerne que les opérations conduites à froid.

Analyse des gaz.

Cette analyse était destinée à nous renseigner sur le pouvoir déshydrogénant de nos différents catalyseurs; dans le cas de l'alcool méthylique, il suffisait pour cela de doser l'oxyde de carbone, ce que nous avons fait à l'aide d'un appareil d'*Orsat*. En effet, la seule déshydrogénation possible aux températures de nos expériences est celle de l'alcool méthylique en aldéhyde formique et hydrogène:



Mais, comme l'ont montré *Briner*, *Plüss* et *Paillard*¹⁾, l'aldéhyde formique, à ces mêmes températures, se décompose totalement en oxyde de carbone et hydrogène:



Ainsi le dosage de cet oxyde de carbone est une mesure directe de la déshydrogénation; cette méthode est plus exacte et plus facile que celle qui consisterait à déterminer l'hydrogène; ce dernier gaz étant diffusible au travers des joints, nous aurions risqué d'avoir des chiffres trop faibles.

Pour être tout à fait précis, nous aurions dû doser également l'hydrogène, l'azote et le méthane, car il était à prévoir que peut-être, en présence de catalyseurs, les méthylamines seraient décomposées en CH_4 , H_2 , N_2 et HCN , bien que pour de telles destructions la littérature indique des températures bien supérieures à celles auxquelles nous avons opéré. Mais, dans ce cas encore, la présence d'acide cyanhydrique et son dosage devait nous renseigner sur toute décomposition. En fait, nous avons pu déceler, par son odeur, l'acide cyanhydrique dès que nous avons atteint des températures de 460° et audessus. Cependant il n'y avait que des traces indosables sauf dans le cas où nous avons utilisé l'oxyde bleu de tungstène comme catalyseur.

RÉSULTATS DES ESSAIS.

Définition des rendements.

Il importe tout d'abord de préciser le mode d'évaluation des rendements enregistrés dans nos essais. Les amines, étant données dans le dosage par leur valeur en alcalinité, il y avait lieu de bien différencier les rendements caractérisant l'alcool fixé et les rendements caractérisant l'ammoniac fixé. En effet, les amines interviennent toutes également pour le rendement en ammoniac fixé; en revanche, pour le rendement en alcool fixé, la triméthylamine représente trois fois et la diméthylamine deux fois plus d'alcool fixé que la monométhylamine. Cela étant, nous avons été amenés à considérer les rendements suivants dont les valeurs figureront dans les tableaux sous des abréviations définies ci-après:

¹⁰ La proportion procentuelle moléculaire (p%) d'amines représente le nombre total de molécules d'amines formées à partir de 100 molécules d'alcool. Ce chiffre suffit pour une première comparaison des catalyseurs et la recherche de la température optimum. Il est complété par l'indication des proportions relatives de chacune des amines formées.

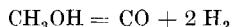
¹⁾ *Briner*, *Plüss* et *Paillard*, *Helv.* **7**, 1052 (1924).

2° Faisant suite à ces chiffres, nous donnons la répartition procentuelle moléculaire des amines (rép‰); celle-ci représente par conséquent la proportion de chaque amine formée rapportée à la totalité des amines comptées à 100. Ce sont ces chiffres qui montreront quelle est l'influence exercée par les différents facteurs sur la répartition de la réaction entre les trois amines.

3° Le rendement d'alcoylation (rdt‰) représente la proportion moléculaire de l'alcool méthylique transformé en amines et exprimé en ‰. Cette donnée caractérisera le coefficient d'utilisation de l'alcool.

4° Le rendement d'amination (‰ amin) représente les proportions procentuelles moléculaires d'ammoniac transformé en amines; ces chiffres caractérisent le coefficient d'utilisation de l'ammoniac.

Enfin une dernière donnée est fournie par l'analyse des gaz; c'est celle qui indique la proportion en ‰ de méthanol détruit par déshydrogénation. Ce chiffre est donc une mesure de l'activité déshydrogénante d'un catalyseur donné; il se calcule sur la réaction:



Nous énumérons ci-après les principaux résultats, rassemblés en tableaux, obtenus dans les diverses séries d'essais.

Essais en présence de l'alumine.

Nous avons consacré une attention particulière aux essais effectués en présence de ce corps, car l'alumine est un catalyseur de déshydratation très utilisé à cause de son bas prix et de la grande facilité que l'on a de l'obtenir à un état à peu près identique. Son principal défaut réside dans son activité, qui diminue après usage plus ou moins prolongé et ne peut être régénérée par calcination.

Dans nos cinq premiers essais, nous avons employé une alumine de *Kahlbaum*, dont le mode de préparation nous était inconnu. Dans la suite, nous avons préparé nous-mêmes notre alumine en ajoutant de l'ammoniaque à un excès d'une solution concentrée de nitrate d'aluminium; l'hydrate est filtré, lavé jusqu'à élimination des sels ammoniacaux, desséché à 100°, puis pulvérisé. L'alumine ainsi préparée sous forme d'un hydrate colloïdal, est très active comme agent de déshydratation¹⁾. Pour deux essais seulement nous avons utilisé une alumine livrée par *Siegfried*, qui devait provenir probablement du traitement de l'aluminate de sodium par l'anhydride carbonique, car elle renfermait de notables quantités de carbonate de sodium.

Quelle que soit l'origine de notre masse de contact, nous l'avons toujours desséchée dans le vide à 300°, ce mode de faire laissant au catalyseur toute son activité, d'après *Charriou*²⁾. Une température de dessiccation plus élevée finit par détruire le pouvoir déshydratant. Poids du catalyseur utilisé: 25 gr.; il est renouvelé après chaque essai, sauf indication contraire.

Influence de la température. Résultats consignés dans le tableau II.

La proportion d'amines formées (p‰) croît assez rapidement avec la température pour passer par un maximum bien accusé vers 457°. La température optimum pour le rendement d'alcoylation est de 405°; ce rendement décroît ensuite lentement jusqu'à 457°, puis beaucoup plus rapidement jusqu'à 510°, où il atteint sa valeur inférieure. Ces deux observations peuvent sembler à première vue contradictoires, mais il ne faut pas oublier que la formation de la

¹⁾ *Homer Adkins*, Am. Soc. **44**, 2175 (1925); *Sabatier*, La Catalyse, p. 278.

²⁾ C. r. **180**, 213 (1925).

Tableau II.

Durée 5 heures. Rapport en volume gazeux $\frac{\text{NH}_3}{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{2,25}{1}$

N°	T	p %				rép %			rdt %	% amin.
		Total	Mono	Di	Tri	Mono	Di	Tri		
1	305°	12	—	—	—	—	—	—	—	5,3
2	355°	47,3	21,7	9	16,6	45,90	19,00	35,10	89,5	21
3	405°	52,7	22,8	13,6	16,3	43,30	25,80	30,90	98,9	23,4
6	430°	54,9	26,5	13,3	15,1	48,30	24,20	27,50	98,4	24,4
4	457°	58,5	32,5	13,0	13,0	55,60	22,20	22,20	97,5	26,0
5	510°	52,7	31,4	11,5	9,8	59,60	21,80	18,60	83,8	23,4

diméthylamine et de la triméthylamine exige plus d'alcool que celle de la monométhylamine. Il en résulte que le rdt % dépend, non seulement de p %, mais aussi des proportions des différentes bases entre elles. Nous avons donc deux températures optima; celle de 457° correspond aussi nécessairement au maximum du % amin.

Dans la répartition des amines, nous voyons que, de 355 à 405°, la proportion de diméthylamine augmente aux dépens de la mono- et de la triméthylamine; au-dessus de cette température, la quantité de base primaire croît constamment tandis que la proportion des deux autres amines tend à diminuer, lentement pour la base secondaire et très rapidement pour la base tertiaire.

Quant au catalyseur, son aspect ne change pas jusqu'à 430°, point auquel il commence à jaunir légèrement pour devenir brun clair si l'on monte à 510°; il en résulte que, dans la zone de température qui nous intéresse, la masse de contact reste inaltérée, ce qui sera confirmé dans une expérience décrite plus loin.

Comme nous l'avons dit, l'alumine utilisée dans les essais 1 à 5 provenait de *Kahlbaum*; l'essai 6, fait avec une alumine préparée par nous-mêmes, s'intercale exactement, quant à ses conditions et résultats, entre les r.^{es} 3 et 4, ce qui permet de conclure qu'il n'y a pas de différences dues à l'origine de ces catalyseurs, pourvu qu'ils soient purs. Les essais 1 à 6 peuvent donc être considérés comme appartenant à une même série.

Influence de la composition du mélange. Cette composition est donnée par le rapport moléculaire $\text{NH}_3/\text{CH}_3\text{OH}$.

Nous avons étudié ce facteur dans deux séries d'essais, tous faits à la température de 430°, voisine des deux optima dont nous avons constaté l'existence.

Nous avons employé successivement les rapports 2,25/1, 1,5/5, et 0,75/1; si nous nous reportons aux équations de formation des amines, il aurait fallu prendre théoriquement des rapports 1/1, 0,5/1, 0,33/1 pour obtenir, soit la mono-, soit la di-, soit la triméthyl-

amine. En choisissant 2,25 mol. de NH_3 pour 1 d'alcool, nous prenions donc un grand excès d'ammoniac, car nous recherchions un rendement élevé en alcool méthylique transformé. Mais, dans l'espoir d'accroître les rendements en diméthylamine, nous avons, par la suite, diminué ce rapport jusqu'à 0,75/1 en passant par la valeur intermédiaire 1,5/1.

Voici les résultats :

Tableau III.

Température 430°. Durée 5 heures.

N°	Rapport $\frac{\text{NH}_3}{\text{CH}_3\text{OH}}$	p %				rép %			rdt %	% amin.
		Total	Mono	Di	Tri	Mono	Di	Tri		
6	2,25 : 1	54,9	26,5	13,3	15,1	48,30	24,20	27,5	98,4	24,4
7	1,55 : 1	48,2	17,8	11,8	18,6	36,90	24,50	38,60	96,2	31,70
8	0,75 : 1	39,25	8,15	11,1	20,0	20,80	28,30	50,90	90,40	52,00

Tableau IV.

Température 430°. Durée 2 heures $\frac{1}{2}$.

N°	Rapport $\frac{\text{NH}_3}{\text{CH}_3\text{OH}}$	p %				rép %			rdt %	% amin.
		Total	Mono	Di	Tri	Mono	Di	Tri		
9	2,3 : 1	54	29,4	9,6	15,0	54,40	17,80	27,80	93,6	23,45
10	1,6 : 1	47	19,3	9,4	18,3	41,00	20,0	39,00	93	29,40
11	0,75 : 1	34,4	7,4	8	19,0	21,50	23,30	55,20	80,4	45,90

En passant d'un excès d'ammoniac à un excès d'alcool méthylique, on diminue, comme on pouvait s'y attendre, le rendement d'alcoylation et augmente le rendement d'amination. La diminution du rapport $\frac{\text{NH}_3}{\text{CH}_3\text{OH}}$ ne fait qu'intervertir les valeurs de la monométhylamine et de la triméthylamine, la proportion de diméthylamine augmentant légèrement par cette diminution. Quant à la proportion totale des amines formées, elle décroît fortement en même temps que le rapport $\frac{\text{NH}_3}{\text{CH}_3\text{OH}}$. Ceci s'explique par la formation prédominante, lors d'un excès de CH_3OH , de la base secondaire et surtout de la base tertiaire, qui consomme plus d'alcool que la base primaire.

Influence de la durée de contact. Des données fournies par les essais précédents, on peut tirer les trois tableaux suivants, représentatifs de l'influence de la durée de contact. Cette durée est de l'ordre de 40 sec. pour les essais durant 5 heures et de 20 sec. pour les essais de 2 h. 20 (pour les dimensions de nos appareils).

Tableau V.

$$\text{Température } 430^{\circ} \quad \frac{\text{NH}_3}{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{2,25}{1}$$

N ^o	Durée	p %				rép %			rdt %	% amin.
		Total	Mono	Di	Tri	Mono	Di	Tri		
6	5 h.	54,9	26,5	13,3	15,1	48,30	24,20	27,5	98,4	24,4
9	2 h. ½	54	29,4	9,6	15,0	54,40	17,80	27,80	93,6	23,45

Tableau VI.

$$\text{Température } 430^{\circ} \quad \frac{\text{NH}_3}{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{1,5}{1}$$

N ^o	Durée	p %				rép %			rdt %	% amin.
		Total	Mono	Di	Tri	Mono	Di	Tri		
7	5 h.	48,2	17,8	11,8	18,6	36,90	24,50	38,60	96,2	31,70
10	2 h. ½	47	19,3	9,4	18,3	41,00	20,0	39,00	93	29,40

Tableau VII.

$$\text{Température } 430^{\circ} \quad \frac{\text{NH}_3}{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{0,75}{1}$$

N ^o	Durée	p %				rép %			rdt %	% amin.
		Total	Mono	Di	Tri	Mono	Di	Tri		
8	5 h. 25	39,25	8,15	11,1	20,0	20,80	28,30	50,90	90,35	52,00
11	2 h. ½	34,4	7,4	8	19,0	21,50	23,30	55,20	80,4	45,90

Sauf dans le cas du rapport $\text{NH}_3/\text{CH}_3\text{OH} = 0,75/1$, le facteur durée de contact n'a pas une grande influence, ni sur p % ni sur % amin. En revanche, son action se fait sentir sur la diméthylamine; une faible durée de contact diminuant la quantité de di- au profit de la monométhylamine (grand excès de NH_3) ou de la triméthylamine (peu de NH_3). Quant au rendement d'alcoylation, il décroît avec la durée de contact par suite de la diminution simultanée des amines totales et des bases secondaire et tertiaire.

Persistance de l'activité de l'alumine.

Nous avons fait à ce sujet 4 essais successifs de 5 heures chacun, avec le même et unique catalyseur; nous n'avons déterminé que les valeurs de p %, qui donnent d'une manière suffisamment nette l'indication désirée. Voici les résultats:

Tableaux VIII.

Température 430° Rapport $\frac{\text{NH}_3}{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{1,5}{1}$

Essais	Durée	% Amines totales
7	5 h.	48,2
7'	10 h.	49
7''	15 h.	48,8

L'activité n'a pas diminué après 15 heures; elle a même légèrement augmenté après les 5 premières heures, en accord avec les observations de divers auteurs.

A l'usage l'alumine prend une teinte jaune, mais à peine plus foncée au terme du 3ème essai qu'à la fin du premier.

Influence d'impureté dans l'alumine.

Des circonstances accidentelles nous ayant obligés à faire deux essais avec une alumine du commerce (renfermant une forte proportion de carbonate) qui donna des rendements inférieurs, nous fîmes plus tard quelques expériences comparatives en utilisant, soit ce catalyseur (Al_2O_3 II), soit une alumine précipitée à partir de son nitrate, selon la méthode décrite plus haut (Al_2O_3 I). Voici quelques résultats à ce sujet:

Tableau IX.

Température 430°. Durée 5 heures. Rapport $\frac{\text{NH}_3}{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{1,5}{1}$

N°	Alumine	p %				rép %			rdt %	% amin.
		Total	Mono	Di	Tri	Mono	Di	Tri		
7	Al_2O_3 I	48,2	17,8	11,8	18,6	36,90	24,50	38,60	96,2	31,70
7°	Al_2O_3 II	29	14,8	5,3	8,9	51,00	18,30	30,70	52,1	18,70

On voit que la présence d'une impureté a déterminé un fort abaissement des rendements d'alcoylation et d'amination. En outre, la répartition des amines est modifiée en faveur de la mono-. On peut donc tirer de ces essais la conclusion que l'usage d'un catalyseur peu actif favorise la réaction la plus simple, soit la formation de la monométhylamine. Les expériences dont il sera question plus loin, faites sur d'autres catalyseurs, ont confirmé ce point.

Essais en présence de thorine.

La thorine, ThO_2 , fut particulièrement recommandée par Sabatier comme catalyseur de déshydratation, régénérable dans cer-

tains cas par calcination. Il était intéressant de comparer cet oxyde à l'alumine, donnée par cet auteur comme moins déshydratante et plus déshydrogénante, alors que d'autres¹⁾ ont constaté le contraire.

Préparation du catalyseur: Calciner à 300° du nitrate de thorium²⁾ placé dans un tube de porcelaine jusqu'à conversion complète en oxyde; faire passer ensuite un courant d'air humide en élevant la température jusqu'à 400°. Pulvériser la masse obtenue et l'introduire comme d'habitude dans le tube-laboratoire. Poids de thorine utilisé: 20 gr.; pour chaque essai, nous avons employé un catalyseur fraîchement préparé.

Résultats: Nous nous sommes bornés à rechercher l'influence de la température, les autres conditions de travail étant celles qui ont été reconnues les meilleures dans le cas de l'alumine.

Tableau X.

Durée 5 heures. Rapport $\frac{\text{NH}_3}{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{2,25}{1}$

N°	T	p %				rép %			rdt %	% amin.
		Total	Mono	Di	Tri	Mono	Di	Tri		
1	400°	46,5	19,9	9,8	16,8	42,8	21,10	36,10	89,9	20,20
2	430°	49,0	22,8	10,3	15,9	46,50	21,00	32,50	91,1	21,80
3	460°	56,8	30,3	12,05	14,45	53,40	21,20	25,40	97,75	25,25
4	490°	48,0	—	—	—	—	—	—	—	21,40

L'inspection de ce tableau montre qu'il existe un seul optimum à 460°, très accusé, et qu'en dessus et en dessous de ce chiffre les rendements décroissent rapidement et sont inférieurs à ceux obtenus avec l'alumine dans les mêmes conditions.

En ce qui concerne la rép % des différentes amines, on voit que la proportion de méthylamine augmente beaucoup avec la température, la proportion de diméthylamine ne varie que peu, tandis que celle de la triméthylamine diminue. Ces mêmes constatations ont été faites pour l'alumine au-dessus de 400°. La thorine paraît cependant un peu moins active que l'alumine. Après usage, elle devient grisâtre; au-dessus de 460°, on commence à noter une odeur d'acide cyanhydrique, signe de la décomposition commençante des méthylamines.

Essais en présence d'oxyde bleu de tungstène.

L'oxyde bleu de tungstène, W₂O₅, vient en troisième rang comme déshydratant selon *Sabatier*; *Brown* et *Reid*³⁾ le considèrent comme le moins déshydrogénant, bien que *Sabatier* ait noté que

¹⁾ *Briner, Ferrero et de Luserna, Helv. 7, 291 (1924).*

²⁾ *Homer Adkins, Am. Soc. 44, 2175 (1922).*

³⁾ *J. Phys. Chem. 28, 1067—1076 (1924).*

c'était un catalyseur fort médiocre dans la déshydratation du méthanol seul.

Nous avons employé trois oxydes bleus de tungstène:

1° Oxyde A, obtenu par réduction à 350° de l'acide tungstique par des vapeurs d'alcool méthylique; poudre bleu-roi.

2° Oxyde B, obtenu par réduction de l'acide tungstique par le zinc et l'acide chlorhydrique. On filtre, lave à l'eau et à l'alcool et sèche à l'étuve; poudre bleu d'acier.

3° Oxyde C, fourni par *Poulenc*; poudre bleu-violet.

Etant donnés les mauvais résultats enregistrés, nous nous sommes limités à une étude comparative des trois catalyseurs sans rechercher les conditions optima et nous n'avons fait qu'une seule analyse complète dans le cas le plus favorable. Voici nos observations:

Tableau XI.

Température 430°. Durée 5 heures. Rapport $\frac{\text{NH}_3}{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{2,25}{1}$
Poids du catalyseur 20 gr.

N°	W ₂ O ₅	p %				rép %			rdt %	% amin.
		Total	Mono	Di	Tri	Mono	Di	Tri		
1	A	23	19	1,4	2,6	82,60	6,10	11,30	29,6	10,10
2	B	21	—	—	—	—	—	—	—	9,20
3	C	21,5	—	—	—	—	—	—	—	9,35

Il résulte de ce tableau que les 3 oxydes sont à peu près équivalents entre eux, mais beaucoup inférieurs à l'alumine et à la thorine; ce fait est confirmé par les recherches de *Sabatier* et *Mailhe*¹⁾ sur la déshydratation de l'alcool méthylique seul sous l'influence de l'oxyde bleu de tungstène. A noter cependant la formation prédominante de monométhylamine (82,6 % des amines totales), ce qui confirme le résultat de l'expérience précédente sur l'alumine II; un catalyseur peu actif favorise presque uniquement la production d'amine primaire. On constate également pour les trois oxydes l'apparition de l'acide cyanhydrique; dans les cas A et C, il est en quantité trop faible pour être dosé; en revanche, la masse de contact B donne cet acide en proportion équivalente à 3 % d'amines détruites. On verra au chapitre consacré à l'analyse des gaz que cet oxyde B a une action plus déshydrogénante que les autres.

Quant à la couleur des différents oxydes, elle reste inchangée.

Essais en présence de kaolin.

En raison des bons résultats obtenus avec l'alumine, il était intéressant d'étudier un de ses sels, notamment le kaolin, silicate d'aluminium hydraté, corps très bon marché et dont la valeur déshydratante a déjà été reconnue sur différents alcools.

¹⁾ Ann. chim. [8] **20**, 328 (1910).

Nous nous sommes servis d'un kaolin commercial tout à fait ordinaire dont nous introduisons 25 gr. sans aucune purification ou séchage dans le tube-laboratoire; nous utilisons chaque fois un produit frais. Nous n'avons pas déterminé d'optimum et avons travaillé simplement aux températures de 430° et 460° à titre de comparaison avec les catalyseurs précédents.

Tableau XII.

Durée 5 heures. Rapport $\frac{\text{NH}_3}{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{2,25}{1}$

N°	T	p %				rép %			rdt %	% amin.
		Total	Mono	Di	Tri	Mono	Di	Tri		
1	430°	37,8	21,5	5,75	10,55	56,90	15,20	27,90	64,65	15,75
2	460°	50,5	30,8	6,7	13,0	61,00	13,30	25,70	83,2	22,5

Les rendements obtenus sont inférieurs à ceux donnés par l'alumine et la thorine, mais les variations de la p % des amines et de la rép % se font dans le même sens; augmentation des amines totales et de la monométhylamine, diminution des bases secondaire et tertiaire lorsque la température s'élève.

La couleur du catalyseur est la même que celle de l'alumine dans des circonstances semblables; nous avons constaté, à son odeur, des traces d'acide cyanhydrique.

Essais en présence de « silica-gel ».

Le silica-gel a été employé uniquement pour comparer nos résultats à ceux de *Brown* et *Reid*. Le corps a été préparé en se tenant strictement aux indications de ces auteurs.

Ajouter une solution de silicate de sodium ($\text{Na}_2\text{O} = 45\%$) à un égal volume d'acide chlorhydrique à 16% tout en agitant vigoureusement. Après que le gel est pris (6—9 heures), il est cassé en fragments et placé dans un tamis que l'on plonge pendant plusieurs jours dans de l'eau courante. Le gel ainsi lavé est ensuite séché à des températures progressivement croissantes et jusqu'à 180°. Nous avons opéré dans les mêmes conditions que les auteurs ci-dessus; à noter cependant que notre tube-laboratoire était chauffé sur une longueur de 65 cm., tandis que *Brown* et *Reid* travaillaient avec un tube de pyrex de 45 cm.

Voici nos résultats (a); nous donnons en même temps ceux de *Brown* et *Reid* (b):

Tableau XIII.

Température 481°. Durée 6 heures. Rapport $\frac{\text{NH}_3}{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{1,5}{1}$

Poids du catalyseur 30 gr.

N°	Catalyseur	p %				rép %			rdt %	% amin.
		Total	Mono	Di	Tri	Mono	Di	Tri		
a	silica-gel	50,5	21,0	14,0	15,5	41,00	27,70	31,70	95,5	31,30
b	silica-gel	34,1	14,3	17,9	1,9	41,90	52,5	5,60	55,8	22,75

On voit que les chiffres diffèrent sensiblement: en premier lieu, notre p % d'amines totales est passablement plus élevé, ce qui pourrait s'expliquer, soit par la longueur du tube à catalyse, soit par un catalyseur plus actif. D'autre part, en ce qui concerne la rép % des amines, on constate une baisse sur la diméthylamine et une augmentation considérable sur la triméthylamine, ce qui se comprend en grande partie tout au moins par le fait que la méthode de dosage utilisée par *Brown* et *Reid* donne des résultats trop faibles, pour les raisons exposées plus haut.

Par ailleurs, les autres données qu'on peut lire dans le travail de *Brown* et *Reid* confirment les nôtres en ce sens qu'une élévation de la température favorise la monoamination.

Essais à blanc.

Pour nous rendre compte de la part réelle qui revient au catalyseur lui-même dans la déshydratation du système alcool méthylique-ammoniac et de l'influence éventuelle de la nature des parois du tube-laboratoire, nous avons fait trois essais sans aucune masse de contact à 460° dans les conditions optima de durée et de rapport $\text{NH}_3/\text{CH}_3\text{OH}$:

Le n° 1 dans notre tube en porcelaine avec la gaine de couple (porcelaine non vernissée), le n° 2 dans le même tube mais sans le couple, et le n° 3 dans un tube en verre de l'Éna de 1,5 cm. de diamètre intérieur et également sans couple.

La p % des amines totales fut d'abord seule déterminée, puis une analyse complète fut effectuée sur un des meilleurs essais.

Tableau XIV.

Température 460°. Durée 5 heures. Rapport $\frac{\text{NH}_3}{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{2,25}{1}$

N°	Total	p %			rép %			rdt %	% amin.
		Mono	Di	Tri	Mono	Di	Tri		
1	14,00	12,5	0,52	0,98	89,30	3,70	7,0	16,44	6,20
2	14,00	—	—	—	—	—	—	—	6,20
3	13,00	—	—	—	—	—	—	—	5,80

Contre toute attente, nous avons obtenu une amination relativement forte; comme il était à prévoir, la monométhylamine prédomine et représente à elle seule le 90 % des amines formées. La gaine de porcelaine du couple ne joue aucun rôle et les rendements semblent être légèrement plus faibles dans le cas du verre, sans qu'il soit du reste possible de se prononcer, le tube utilisé étant d'un diamètre plus faible.

DÉSHYDRATATION DES SYSTÈMES ALCOOL MÉTHYLIQUE +
MONO- OU DIMÉTHYLAMINES.

Pour nous rendre compte du comportement des amines primaire et secondaire avec le méthanol non encore entré en réaction, nous avons effectué deux essais en remplaçant l'ammoniac par l'une ou l'autre de ces bases.

Toute la partie de notre appareil allant du tube ammoniac à l'anémomètre a été remplacée par le dispositif suivant:

Une solution concentrée et titrée de chlorhydrate de mono- ou de diméthylamine est placée dans un entonnoir à robinet d'où elle tombe goutte à goutte dans un ballon contenant de la potasse caustique immergé dans un bain de paraffine chauffé à 100°. De là, la base dégagée passe dans un ballon contenant aussi de la potasse caustique et immergé dans le même bain, destiné à assurer une complète mise en liberté de la base; celle-ci traverse un tube en U plein de potasse solide pour assurer sa dessiccation et se rend ensuite au ballon mélangeur où arrive l'alcool méthylique.

Le poids d'une goutte ayant été déterminé et la teneur de la solution placée dans l'entonnoir étant connue, il était facile de régler le débit de la mono- ou de la diméthylamine comme dans le cas de l'ammoniac.

Essai sur le système $\text{CH}_3\text{OH}-\text{CH}_3\text{NH}_2$.

Tableau XV.

Température 430°. Durée 3 heures. Rapport $\frac{\text{CH}_3\text{NH}_2}{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{1}{2,65}$
Catalyseur Al_2O_3 .

CH ₃ OH employé en Mol. gr.	CH ₃ NH ₂ employé en Mol. gr.	p %			rép %		rdt %	% amin.
		Total	Di	Tri	Di	Tri		
1,75	0,66	53,2	7,2	46	13,50	86,50	56,7	80,6

Faisons d'abord remarquer que, dans ce cas, nous avons employé un excès d'alcool par rapport à la base, ceci afin d'obtenir un rendement d'amination élevé; il ne faut pas oublier qu'ici c'est la méthylamine qui est le corps cher et qu'il importe de se mettre dans les conditions de meilleure utilisation de ce produit.

L'examen de la rép % montre une prédominance marquée de la triméthylamine; on peut penser qu'une grande partie de la diméthylamine primitivement formée réagit avec l'alcool pour donner la base tertiaire; il est évident que ce processus n'exclut pas complètement l'autre réaction entre deux molécules de monométhylamine et une de méthanol.

Cette répartition peut s'expliquer par une transformation rapide de la diméthylamine en triméthylamine, avec mise en réaction d'une molécule d'alcool méthylique. Ce mécanisme serait d'accord avec le fait que les réactions binaires sont plus fréquentes que les réactions ternaires; mais on ne peut exclure la formation dans de certaines

proportions de la triméthylamine par action de l'alcool sur la mono-méthylamine.

Essai sur le système $\text{CH}_3\text{OH}-(\text{CH}_3)_2\text{NH}$.

Tableau XVI.

Température 430°. Durée 3 heures. Rapport $\frac{(\text{CH}_3)_2\text{NH}}{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{1}{2}$.
Catalyseur Al_2O_3 .

CH_3OH employé en Mol. gr.	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ employé en Mol. gr.	% tri formé	rdt %	% $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ transformé
1,2	0,61	48	40	78,7

Nous avons également utilisé un excès de méthanol. Le rendement d'amination relativement bon viendrait à l'appui du mécanisme proposé dans le paragraphe précédent, savoir la transformation rapide de la diméthylamine en triméthylamine.

COMPARAISON DES CATALYSEURS AU POINT DE VUE VALEUR DÉSHYDROGÉNANTE.

Cette valeur a été déterminée à 430° dans les conditions optima de durée et du rapport $\text{NH}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ établies pour l'alumine. Comme nous l'avons dit dans la partie analytique, ce chiffre, qui n'est qu'une indication relative, se détermine par mesure de la quantité d'oxyde de carbone se trouvant dans les gaz non absorbables dans l'acide dilué du ballon et des laveurs.

Dans le tableau suivant, les catalyseurs sont rangés par ordre croissant de leur pouvoir déshydrogénant.

Tableau XVII.

Température 430°. Durée 5 heures. Rapport $\frac{\text{NH}_3}{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{2,25}{1}$

Catalyseur	cm ³ CO sous 760 mm. et 0°	% alcool détruit
W_2O_5 A	70	0,31
Al_2O_3	130	0,57
ThO_2	270	1,20
Kaolin	364	1,60
W_2O_5 B	445	1,97

On remarque que l'oxyde de tungstène préparé par voie sèche est moins déshydrogénant que celui préparé par réduction en milieu aqueux; cette différence se retrouve dans leur pouvoir déshydratant, comme on le voit au tableau XI.

D'autre part et contrairement aux données de *Sabatier*, l'alumine est, dans cette réaction, moins déshydrogénante que la thorine, ce qui a été également constaté par *Briner*, *Ferrero* et de *Luserna*¹⁾.

REMARQUES GÉNÉRALES.

Comme on l'a indiqué, notre but était de procéder à une étude systématique d'un problème de déshydratation catalytique offrant un intérêt spécial. Estimant qu'il est bien difficile encore de faire cadrer tout l'énorme matériel expérimental rassemblé sur la catalyse de contact avec l'une ou l'autre des nombreuses théories élaborées, nous avons voulu surtout donner des résultats expérimentaux qui pourront peut-être, dans la suite, être utilisés pour l'élaboration d'une théorie ou pour son contrôle.

Il n'est donc pas dans nos intentions de nous étendre ici sur le domaine théorique de la catalyse de contact. Sur le sujet, il existe de nombreux ouvrages et d'innombrables articles de journaux scientifiques. On se rendra compte d'ailleurs que l'on est loin d'être fixé sur le mécanisme de la catalyse de contact en consultant les rapports dressés par la « Commission de la catalyse de contact »²⁾. Nous croyons néanmoins devoir rappeler ici quelques considérations destinées à rattacher nos résultats, non pas à une théorie particulière, ce qui est prématuré de faire maintenant, mais aux vues d'ensemble qui prévalent actuellement.

Rappelons tout d'abord les deux conceptions qui se sont affrontées pendant longtemps pour l'explication de la catalyse de contact : la théorie chimique des composés intermédiaires, qui a servi de fil conducteur à plusieurs auteurs, notamment à *Sabatier*, et la théorie physique de l'adsorption. Chacune de ces théories a remporté des succès, ce qui prouve qu'elles renferment toutes deux une part de vérité. C'est d'ailleurs pour cela que les auteurs modernes cherchent à les relier l'une à l'autre. Ainsi, à la suite des expériences faites, soit pour tâcher d'isoler les corps intermédiaires, soit pour préciser la nature des phénomènes d'adsorption, les chimistes ont été conduits à remplacer le terme « composé intermédiaire » par celui de « complexe intermédiaire », tandis que les physiciens et les physico-chimistes tendent plutôt à remplacer le terme de « complexe d'adsorption » par celui de « composé d'adsorption ». Cette tentative de fusion des deux conceptions amène *Hilditch* à dire dans son livre³⁾:

« Sous cette forme, la théorie du « composé intermédiaire » coïncide sous bien des rapports avec la théorie de la couche monomoléculaire adsorbée des physiciens. Ainsi on peut prendre comme base de la théorie moderne de l'action catalytique les deux points de vue réunis. En effet, les physiciens sont arrivés à cette conclusion que les

¹⁾ Helv. 7, 291 (1924).

²⁾ Les derniers rapports annuels de cette Commission ont paru dans le Journal of Physical Chemistry.

³⁾ Les procédés catalytiques en Chimie appliquée, p. 19, Dunod 1931.

phénomènes d'adsorption qui se produisent dans la catalyse sont réglés par des forces impossibles à distinguer de l'affinité chimique et qu'il s'agit surtout de couches unimoléculaires. Les chimistes, de leur côté, sont arrivés à se rendre compte qu'il se produit une association des molécules organiques avec le catalyseur solide ressemblant à celle entre l'hydrogène et un catalyseur.»

Il faut rappeler ici comme fait nouveau et bien acquis depuis les travaux de *Taylor*¹⁾ l'existence, sur les surfaces de contact, de parties (les taches actives) où est concentrée spécialement l'activité chimique. Les taches actives, parties privilégiées des masses de contact, joueraient donc, pour l'activité du catalyseur, le rôle que jouent les molécules actives dans les réactions chimiques en général. Revenant aux théories générales explicatives de la théorie de contact et considérant notamment les réactions organiques, on ne peut s'empêcher de rattacher ces théories aux idées formulées déjà anciennement par *Kekulé* et par *van t'Hoff* et développées plus récemment par *Ph.-A. Guye*²⁾ sur la base d'essais expérimentaux; suivant ces principes, les réactions de substitution — dans le cas étudié ici, la formation des amines par déshydratation — sont précédées de réactions d'addition.

L'idée commune à toutes ces théories est la production de groupements, qu'on les appelle composés intermédiaires, composés d'adsorption ou complexes d'adsorption, qui maintiennent en contact les corps réagissant pendant un temps suffisant pour permettre aux réarrangements, de stabilité meilleure, de se produire. Cette même idée se retrouve d'ailleurs dans les doctrines les plus modernes, telle par ex. le mécanisme proposé³⁾ pour interpréter la catalyse d'adsorption d'après la mécanique quantique.

En ce qui touche spécialement la déshydratation du système ammoniac-alcool méthylique, nous remarquons que les molécules d'alcool et d'ammoniac ont une tendance à former des composés d'addition. Cette tendance est rendue manifeste par les composés d'addition découverts aux basses températures par la méthode des courbes de fusibilité⁴⁾. La courbe de fusibilité montre un maximum à $t = -54^{\circ}$, correspondant au composé $\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{NH}_3$, qui serait le premier stade de la formation de l'amine par déshydratation. Un autre composé $(\text{CH}_3)_2\text{O} \cdot \text{NH}_3$, a été décelé par les mêmes auteurs. Les phénols avec l'ammoniac donnent aussi des combinaisons d'addition⁵⁾ qui pourraient également être considérées comme une étape de la

¹⁾ 4ème Rap. Comm. Cont. Cat., J. Phys. Chem. **30**, 131, 150 (1926).

²⁾ J. chim. phys. **8**, 119 (1910).

³⁾ Dans leur mémoire (Z. physikal. Ch. [B] **12**, 206 (1931)), *M. Born* et *V. Weisskopf* disent de l'activité d'une paroi adsorbante qu'elle retient les molécules réagissantes de telle sorte que la probabilité prévue par la mécanique quantique ait le temps d'atteindre sa valeur maximum.

⁴⁾ *Baume* et *Perrot*, J. chim. phys. **12**, 231 (1914).

⁵⁾ *Briner*, *Agathon* et *A. Ferrero*, *Helv.* **9**, 905 (1926); *Briner*, *Morf*, *ibid.* **11**, 926 (1928).

formation des amines aromatiques par déshydratation catalytique des systèmes phénols-ammoniac. L'alumine, qui a donné de bons résultats pour l'obtention des méthylamines, s'est montrée aussi un catalyseur efficace pour la production de ces amines aromatiques¹⁾.

Mais la durée de contact exerce une influence sur la nature de la réaction. Ainsi *Dorrell*²⁾, étudiant un système analogue à celui que nous examinons, le système alcool éthylique-ammoniac, a montré qu'en présence d'argile, la réaction donnait de l'éthylamine lors d'une grande vitesse de passage (faible durée de contact), tandis que, aux vitesses de passage réduites (longue durée de contact), l'éthylamine se dédouble en éthylène et ammoniac. Dans les résultats que nous avons communiqués plus haut, on constatera, tableaux V et VI, que l'augmentation de la durée de contact a modifié la répartition des trois amines; elle a favorisé la production de la diméthylamine au détriment des autres bases.

Cette considération de la durée de contact nous amène à envisager les réactions que nous avons étudiées, du point de vue de l'équilibre. La composition des systèmes réalisée après la durée de contact la plus longue correspond-elle à un équilibre? Pour pouvoir l'affirmer, il faudrait avoir établi la réversibilité complète des processus en faisant passer dans des tubes-laboratoire les mélanges d'amines et de vapeur d'eau. Il faudrait en outre avoir procédé à des essais statiques en présence ou non de catalyseurs³⁾. Ce sont là des recherches que nous nous proposons d'entreprendre d'ici peu. A en juger cependant d'après les tonalités thermiques, assez voisines des diverses réactions possibles, les trois amines, si un équilibre vrai était atteint, devraient être en des proportions pas très différentes⁴⁾. Mais il est plus probable que les répartitions trouvées correspondent à une étape dans l'évolution du système. La présence simultanée des trois amines correspondrait cependant à cette étape, puisque, selon l'indication donnée dans la partie bibliographique de ce mémoire, partant de l'oxyde de méthyle au lieu d'alcool méthylique on obtient aussi un mélange des trois amines.

Il y a lieu encore de noter ici les caractéristiques spéciales à l'alumine, qui a été plus spécialement étudiée dans notre travail

¹⁾ *Briner, P. Ferrero et de Luserna, Helv. 7, 282 (1924).*

²⁾ *Soc. 127, 2399 (1925).*

³⁾ Des recherches de ce genre sur la déshydratation du phénol en présence de thorine (elles feront l'objet d'une publication ultérieure) sont en voie d'achèvement au laboratoire. Elles ont montré notamment que la thorine — qui ne se comporterait par conséquent pas comme un catalyseur au sens absolu du mot — exerce une action sur l'équilibre.

⁴⁾ Les diverses réactions de déshydratation conduisant aux trois amines sont toutes faiblement exothermiques, sauf la réaction de formation de la diméthylamine à partir de la mono- et de l'alcool, laquelle est faiblement endothermique. Pour les valeurs des chaleurs de réaction, voir *Gandillon*, thèse Genève 1931.

comme catalyseur de déshydratation. L'eau contenue dans l'alumine paraît jouer un rôle des plus importants. Il a été reconnu que l'adsorption est maximum lorsque l'alumine contient 4% d'eau environ, teneur réalisée approximativement entre 300 et 500°. Or c'est précisément à ces températures que ce corps possède une activité catalytique, comme l'ont établi *Boswell* et *Dilworth*¹⁾ d'une part, et *Howard*²⁾ d'autre part. *Lowell* et *Milligan*³⁾ ont également montré que, au-dessus de 275°, l'eau ne se recombine plus à l'alumine, mais est simplement adsorbée; ces résultats sont confirmés par les recherches de *Guichard*⁴⁾, qui pense qu'aux températures favorables à la catalyse, les hydrates d'alumine définis ne jouent aucun rôle.

Plusieurs auteurs ont retenu ce rôle important joué par l'eau dans les mécanismes explicatifs qu'ils ont proposés. Citons à titre d'exemple celui suggéré par *Boswell* et *Dilworth*⁵⁾. Ces auteurs, s'appuyant sur le fait expérimental d'une certaine teneur en eau adsorbée pour une activité optimum, considèrent cette eau comme formant une couche monomoléculaire enveloppant les particules d'alumine par un film dans lequel l'eau serait dissociée en ses ions OH' et H'. Cette disposition conférerait à ce film une grande stabilité par suite des attractions résultantes; en effet, il est extrêmement difficile de débarrasser l'alumine de toute son eau. C'est ce film qui serait le siège de la catalyse, dont le mécanisme serait le suivant: l'alcool et l'ammoniac seraient adsorbés, c'est-à-dire attirés par les charges des ions du film, l'ammoniac par l'ion OH', l'alcool par l'ion H'. Il en résulterait un état de tension tel que l'alcool et l'ammoniac pourraient se combiner avec perte d'une molécule d'eau entraînée avec la méthylamine formée, le film d'eau restant inchangé vu sa grande stabilité.

La perte d'activité subie par l'alumine chauffée au-dessus de 600° serait due, selon *Parravano*⁶⁾, à un changement de structure réticulaire de l'alumine; le réseau, se contractant, provoquerait une diminution du pouvoir adsorbant.

Une autre propriété de l'alumine que nous avons prise en considération dans nos essais, propriété qu'elle partage du reste avec les oxydes métalliques, est sa dualité d'action catalytique. Elle se comporte, comme nous l'avons vu, à la fois comme un catalyseur de déshydratation et, à un degré bien plus faible, comme un catalyseur de déshydrogénation. Dans les idées de *Boswell* et *Dilworth*, cette dualité d'action s'expliquerait par l'action des ions OH' négatifs sur les atomes d'hydrogène des corps à déshydrogéner.

¹⁾ J. Phys. Chem. **29**, 1489 (1925).

²⁾ J. Phys. Chem. **26**, 247 (1922).

³⁾ J. Phys. Chem. **30**, 964 (1926).

⁴⁾ Bl. [4] **37**, 381 (1925).

⁵⁾ loc. cit. — D'autres mécanismes sont exposés et discutés dans la thèse de *J. Gandillon*.

⁶⁾ Chim. Ind. **22**, 208 (1927).

Ces quelques considérations montrent une fois de plus la complexité des phénomènes qui s'accomplissent dans les processus de catalyse de contact, lesquels exigeront encore bien des recherches avant d'être élucidés complètement.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

Le but du présent travail est l'étude systématique de la déshydratation catalytique du système alcool méthylique-ammoniac en vue de la préparation des méthylamines.

Les appareils appropriés à ce genre de catalyse ont été décrits.

On a élaboré une méthode analytique rapide de séparation et de dosage de l'ammoniac et des méthylamines.

Les catalyseurs suivants, cités dans leur ordre d'activité déshydratante décroissante, ont été expérimentés: alumine, thorine, silica-gel, kaolin, oxyde bleu de tungstène. En raison des avantages qu'elle présente, l'alumine a été plus spécialement étudiée.

L'influence des facteurs suivants a été examinée: variation de la température, variation de la composition du mélange initial, variation de la durée de contact du système avec le catalyseur.

Des essais à blanc ont été entrepris pour fixer la réactivité du système en l'absence de catalyseur.

Les meilleurs résultats ont été obtenus avec l'alumine; ainsi, à la température de 405°, température optimum pour le rendement d'alcoylation, qui est alors de 99%, le rendement d'amination est de 24% pour une proportion procentuelle d'amines formées de 52,7, se répartissant de la façon suivante: Monométhylamine 43%, diméthylamine 26%, triméthylamine 31%.

Une diminution dans la durée de contact avec le catalyseur produit une diminution de la teneur en diméthylamine au profit surtout de la monométhylamine.

Pour préciser suivant quelles réactions se forment la diméthylamine et la triméthylamine, la déshydratation catalytique des systèmes alcool méthylique-monométhylamine et alcool méthylique-diméthylamine a été succinctement étudiée.

Nous donnons un très court exposé des théories modernes sur la catalyse de contact, plus spécialement de la catalyse de contact au moyen de l'alumine.

Conclusion. En raison des rendements d'alcoylation élevés (ils dépassent 95%), la préparation, par ce procédé, des méthylamines présente un certain intérêt. Du point de vue scientifique, l'étude de ces réactions a apporté une contribution utile au problème général de la catalyse de déshydratation. Du point de vue technique, à supposer que les méthylamines trouvent des emplois suffisants, les réactions étudiées ici seraient susceptibles d'offrir des débouchés

pour l'ammoniac et l'alcool méthylique, corps qui sont produits actuellement à bas prix par l'industrie. L'inconvénient du procédé réside dans la production simultanée des trois amines. Cependant, en faisant varier différents facteurs on peut influencer, dans une certaine mesure, la répartition des réactions de déshydratation entre les trois amines.

Nous tenons à remercier ici M. le Dr. *P. Ferrero*, ancien Chef de travaux, qui a suivi, en nous aidant de ses conseils, certains des essais décrits dans ce mémoire.

Laboratoire de Chimie technique et théorique de l'Université de Genève. Octobre 1931.

**Recherches sur l'action chimique des décharges électriques V.
Influence de la nature des électrodes sur la production d'oxyde
d'azote dans l'arc électrique**

par **E. Briner, J. Corbaz et Ch. Wakker.**

(21. X. 31.)

Dans un précédent mémoire¹⁾, on a rappelé les diverses manières selon lesquelles les électrons peuvent intervenir comme agents d'activation dans les réactions chimiques provoquées par les décharges électriques. En mettant à profit les indications données par la théorie, notamment les relations entre le pouvoir émissif thermionique, le potentiel d'ionisation et la place des éléments dans le système périodique, on a étudié la production de l'oxyde d'azote par l'arc jaillissant entre des électrodes recouvertes de divers produits. Conformément aux prévisions théoriques, il a été constaté qu'un matériel de recouvrement formé de combinaisons de métaux alcalino-terreux ou alcalins, métaux qui possèdent les potentiels d'ionisation les plus bas, donnait lieu à des accroissements de rendement énergétique pouvant atteindre 30 à 40 %. Ces constatations nous ont paru suffisamment intéressantes pour motiver une suite à nos recherches. Nous exposons ci-après les résultats obtenus dans de nouveaux essais qui ont porté: 1^o sur d'autres modes de recouvrement des électrodes; 2^o sur l'emploi, comme électrodes, d'alliages de métaux légers.

I. AUTRES MODES DE FIXATION DU MATÉRIEL DE RECOUVREMENT.

Dans les recherches précédentes²⁾, le recouvrement a été réalisé, s'il s'agit d'oxydes, en trempant les électrodes dans une solution de nitrate et en les calcinant ensuite, s'il s'agit de combinaisons autres

¹⁾ *E. Briner et A. Rivier*, *Helv.* **12**, 881 (1929).

²⁾ *E. Briner et A. Rivier*, *loc. cit.*

pour l'ammoniac et l'alcool méthylique, corps qui sont produits actuellement à bas prix par l'industrie. L'inconvénient du procédé réside dans la production simultanée des trois amines. Cependant, en faisant varier différents facteurs on peut influencer, dans une certaine mesure, la répartition des réactions de déshydratation entre les trois amines.

Nous tenons à remercier ici M. le Dr. *P. Ferrero*, ancien Chef de travaux, qui a suivi, en nous aidant de ses conseils, certains des essais décrits dans ce mémoire.

Laboratoire de Chimie technique et théorique de l'Université de Genève. Octobre 1931.

**Recherches sur l'action chimique des décharges électriques V.
Influence de la nature des électrodes sur la production d'oxyde
d'azote dans l'arc électrique**

par **E. Briner, J. Corbaz et Ch. Wakker.**

(21. X. 31.)

Dans un précédent mémoire¹⁾, on a rappelé les diverses manières selon lesquelles les électrons peuvent intervenir comme agents d'activation dans les réactions chimiques provoquées par les décharges électriques. En mettant à profit les indications données par la théorie, notamment les relations entre le pouvoir émissif thermionique, le potentiel d'ionisation et la place des éléments dans le système périodique, on a étudié la production de l'oxyde d'azote par l'arc jaillissant entre des électrodes recouvertes de divers produits. Conformément aux prévisions théoriques, il a été constaté qu'un matériel de recouvrement formé de combinaisons de métaux alcalino-terreux ou alcalins, métaux qui possèdent les potentiels d'ionisation les plus bas, donnait lieu à des accroissements de rendement énergétique pouvant atteindre 30 à 40 %. Ces constatations nous ont paru suffisamment intéressantes pour motiver une suite à nos recherches. Nous exposons ci-après les résultats obtenus dans de nouveaux essais qui ont porté: 1^o sur d'autres modes de recouvrement des électrodes; 2^o sur l'emploi, comme électrodes, d'alliages de métaux légers.

I. AUTRES MODES DE FIXATION DU MATÉRIEL DE RECOUVREMENT.

Dans les recherches précédentes²⁾, le recouvrement a été réalisé, s'il s'agit d'oxydes, en trempant les électrodes dans une solution de nitrate et en les calcinant ensuite, s'il s'agit de combinaisons autres

¹⁾ *E. Briner et A. Rivier*, *Helv.* **12**, 881 (1929).

²⁾ *E. Briner et A. Rivier*, *loc. cit.*

que les oxydes, notamment les silicates, en formant avec ces combinaisons une sorte de pâte que l'on applique sur l'électrode et que l'on calcine ensuite. Mais cette technique présente l'inconvénient de ne pas donner de dépôt suffisamment adhérent. Il a été observé en effet que le dépôt disparaissait par place assez rapidement par suite de l'arrachement des particules lors du jaillissement de l'arc, ce qui a occasionné des irrégularités dans la marche de l'essai et une diminution de rendement. Nous avons cherché à améliorer cette technique et avons réussi à obtenir des résultats plus favorables, dont nous citons quelques séries ci-dessous.

Recouvrement par des oxydes alcalino-terreux. On a rappelé dans le mémoire précédent l'importance de ce matériel de recouvrement pour les filaments métalliques utilisés dans les lampes de T.S.F. L'emploi d'oxyde de baryum était plus spécialement indiqué puisque le baryum est celui des métaux alcalino-terreux dont le potentiel d'ionisation est le plus faible (5,2 volts). Les essais précédents effectués avec l'oxyde de baryum avaient d'ailleurs donné des abaisséments de tension assez forts et réguliers.

Parmi les procédés de recouvrement de fils métalliques recommandés pour la préparation des filaments de lampes de T.S.F., nous avons tout spécialement retenu celui qui a été recommandé par *Schemae*. Le principe de la méthode décrite dans ce mémoire¹⁾ consiste à recouvrir le filament avec de la paraffine contenant en suspension des particules de carbonates des métaux alcalino-terreux, puis à le chauffer électriquement. Nous nous sommes inspirés de cette méthode opératoire, que nous avons modifiée quelque peu, pour tenir compte des conditions particulières de travail des électrodes entre lesquelles jaillit l'arc.

Nous avons utilisé le mode opératoire et les appareils qui ont déjà été décrits dans le mémoire précédent²⁾. Les oxydes d'azote sont analysés par la méthode du nitromètre. Dans les tableaux, Q représente la quantité de HNO_3 correspondant à NO formé pendant une heure. Les autres colonnes des tableaux renferment les données suivantes: nature de l'électrode et du recouvrement; D débit de l'air en litre-heure; d écartement des électrodes en mm.; I intensité du courant en milliampères; V tension en volts; C_{NO} concentration de l'oxyde d'azote en % en volume; Rdt rendement énergétique, soit nombre de gr. de HNO_3 correspondant à la quantité de NO formé par kilovolt-ampère-heure³⁾; Rq désigne la quantité de HNO_3 correspondant à NO formé par le passage d'une

¹⁾ Vestn. theor. exp. Electr. Moscou, **I**, 140—146 (1928). Résumé dans J. Phys. et Radium, **1930**, n° 1, p. 30 D.

²⁾ E. Briner et A. Rivier, loc. cit., p. 886.

³⁾ On considère généralement le rendement réel qui est donné habituellement en gr. HNO_3 par kilowatt-heure. Ce rendement s'obtiendrait en multipliant Rdt par le facteur de puissance. Ce dernier étant toujours inférieur à 1, les rendements réels seront plus élevés que Rdt; c'est ainsi que *Haber* a indiqué la valeur 0,8 pour un des appareils qu'il a utilisés. Mais les valeurs réelles n'étant pas nécessaires pour établir l'influence des électrodes, nous ne les avons pas déterminées. Des mesures exactes du coefficient de puissance pour divers modèles d'appareils de laboratoire à production de NO sont au programme des recherches de ce laboratoire.

ampère-heure. Connaissant Rdt et Rq on peut se rendre compte de la part qui, dans l'amélioration du rendement énergétique, revient à l'abaissement de tension et à l'accroissement de la production de NO rapporté à la quantité d'électricité ayant circulé. Les dernières colonnes donnent les gains réalisés par le recouvrement. Sauf autres indications les résultats se rapportent à l'air circulant dans le tube laboratoire à une pression voisine de la pression atmosphérique.

Tableau I.

N°	Électrodes	d	D	V	I	Q	C _{NO} %	Rdt	Rq	Gains en % sur		
										V	Rdt	Rq
3	Pt	8,6	18	630	98	0,467	2,51	15,9	10,2	—	—	—
4	Pt + BaO	8,6	18	508	99,5	0,438	2,45	18,2	9,2	19	20,7	- 10
5	Pt + BaO	8,2	18	584	100	0,440	2,46	15,8	9,2	7	0	- 10
6	Pt	8,8	18	658	127	0,496	2,77	12,4	8,15	—	—	—
7	Pt + BaO	8,8	18	446	132	0,497	2,77	17,7	7,87	32	42,4	- 3
8	Pt + BaO	8,8	18	483	130	0,493	2,76	16,5	7,76	26	33	- 4
9	Pt + BaO · SrO	10,0	18	518	128	0,517	2,89	16,4	8,48	21	33	+ 4

Comme on le voit, en se servant de la méthode de recouvrement à la paraffine, on a réalisé des améliorations de rendement de l'ordre de ceux cités dans le précédent mémoire. L'essai n° 7 a même donné une amélioration de plus de 42 %. Les dépôts se sont montrés assez adhérents pour permettre des essais prolongés. Dans l'essai n° 9, effectué avec un mélange d'oxydes de baryum et de strontium, l'amélioration de rendement est inférieure à celles qui ont été observées avec l'oxyde de baryum seul.

Quelques essais ont été faits en utilisant comme électrodes des fils de nickel recouverts par le même procédé; mais les dépôts ont été peu adhérents et les résultats irréguliers.

Nous avons eu recours au même procédé de recouvrement pour des dépôts de leucite et de carbonate de potassium¹⁾. Nous n'avons pas enregistré de résultats favorables. En ce qui concerne le carbonate de potassium, une partie de l'énergie de l'arc a dû être consommée pour la volatilisation et la décomposition de ce corps. Cet effet défavorable a été particulièrement noté en recouvrant l'électrode de carbonate de potassium fondu; l'oxyde d'azote ne s'est produit alors qu'en très petites quantités.

Recouvrement de phosphate de lithium. — Dans les recherches précédentes, des abaissements de tension assez marqués avaient été observés en recouvrant l'électrode de platine de lépidolithe, silicate d'aluminium, de potassium et de lithium renfermant environ 2 % de Li. Disposant d'un minéral beaucoup plus riche en lithium, la

¹⁾ Ces essais ont été faits avec la collaboration de J. Buffle.

montébrasite ou amblygonite¹⁾, nous avons examiné son action comme matériel de recouvrement en l'appliquant sur l'électrode de platine de diverses manières.

Le recouvrement à la paraffine n'a pas fourni des dépôts suffisamment adhérents; le recouvrement par fusion du minéral sur l'électrode nous a donné les plus grands abaisséments de tension (de 850 à 280 volts); mais le dépôt n'est pas non plus stable. Seuls les recouvrements effectués par l'intermédiaire d'une perle de silicate, en présence ou non de mousse de platine, ont pu faire l'objet de mesures prolongées. Ce dernier dépôt a été obtenu en opérant comme suit: On trempe l'électrode de platine dans une solution de silicate de sodium, puis dans le minéral broyé finement; on la passe ensuite au chalumeau pour former la perle; celle-ci est trempée à nouveau dans le minéral broyé, puis passée au chalumeau; ce revêtement, très uniforme, a résisté pendant plusieurs heures. Les résultats enregistrés sont donnés dans le tableau II.

Tableau II.

N°	Électrodes	d	D	V	I	Q	C _{NO} %	Rdt	Rq	Gains en % sur		
										V	Rdt	Rq
16	Pt	10	20	850	130	0,525	2,5	10,0	8,50	—	—	—
19	Pt + monté- brasite	10	20	450	130	0,515	2,5	17,1	7,68	47	71	- 12
21	Pt	10	30	850	130	0,569	2,0	13,2	9,05	—	—	—
22	Pt + monté- brasite	10	30	450	130	0,559	2,0	19,4	9,00	47	48	- 0,6
23	Pt	10	18	800	129	0,495	3,08	10,45	8,49	—	—	—
24	Pt + monté- brasite + mousse de Pt	10	18	447	137	0,455	2,74	15,6	7,28	44	55	- 14

Ces résultats confirment les précédents en ce qui concerne l'action favorable exercée sur le rendement énergétique (Rdt) par la présence du sel de lithium. Les améliorations de Rdt plus marquées (71, 48 et 55 %) enregistrées ici sont dues, semble-t-il, à la concentration plus forte du lithium dans le dépôt. La présence de mousse de platine dans le dépôt (essai 24)²⁾ ne paraît pas agir d'une manière notable.

Dans les résultats consignés tableau I et tableau II, les améliorations réalisées sont attribuables aux abaisséments de tension; car la présence des dépôts sur les électrodes agit même plutôt défavorablement sur le rendement en quantité (Rq).

II. UTILISATION D'ÉLECTRODES EN ALLIAGES DE MÉTAUX LÉGERS.

Les améliorations de rendement réalisées en recouvrant les électrodes de combinaisons de métaux légers nous ont conduits tout naturellement à utiliser des alliages renfermant ces métaux.

¹⁾ Ce minéral est représenté par la formule $\text{PO}_4\text{Al} \cdot \text{OH}(\text{Fl})\text{Li}(\text{Na})$; il renferme 12 à 14 % de Li_2O .

²⁾ Les essais 23 et 24 ont été effectués en collaboration avec *Ch. Devaud*.

On sait que l'industrie prépare actuellement différents types de ces alliages à cause des propriétés mécaniques avantageuses qui les caractérisent. Nous avons pu obtenir notamment de la *Metallgesellschaft*, de Francfort, que nous remercions vivement de sa grande obligeance, des échantillons d'alliages à faible teneur de lithium. Nous avons utilisé aussi un échantillon d'un alliage de cuivre et de calcium qui a été préparé au laboratoire. Voici la composition de ces alliages :

alliage Ag-Li . . . 4% Li.
alliage Cu-Li . . . 0,8% Li.
alliage Cu-Ca . . . 1,5% Ca.

Pour ces mesures, l'appareil utilisé précédemment a été complété d'un voltmètre thermique, branché sur un transformateur réducteur de tension. Nous avons pu effectuer ainsi des mesures de tension plus précises qu'avec l'électromètre de *Brown*. Chacun des résultats consignés dans les tableaux suivants est une moyenne de deux essais.

Tableau III.

N°	Électrodes	d	D	V	I	Q	C _{NO} %	Rdt	Rq	Gains en % sur		
										V	Rdt	Rq
51	Cu	25	10	957	140	0,375	2,25	10,45	10,0	—	—	—
52	CuCa	25	10	890	140	0,405	2,45	12,90	11,5	6,8	23,5	14,9
53	CuLi	25	10	805	140	0,455	2,83	16,53	13,3	16,3	58,0	33
54	Ag	25	10	660	140	0,408	2,47	16,20	10,6	—	—	—
55	AgLi	25	10	680	140	0,411	2,52	17,0	11,6	-2,8	4,9	9,2
56	Cu	40	10	947	140	0,251	1,49	11,05	10,4	—	—	—
57	CuCa	40	10	700	140	0,331	2,05	18,7	13,7	26,0	69,0	31,7
58	CuLi	40	10	760	140	0,301	1,79	16,9	12,8	19,7	52,5	22,7
59	Ag	40	10	687	140	0,225	1,35	14,37	9,8	—	—	—
60	AgLi	40	10	610	140	0,309	1,85	21,8	13,3	11,2	51,7	34,6

Comparant en premier lieu le cuivre à l'argent, on voit que, toutes autres conditions égales, les électrodes d'argent donnent lieu à une tension inférieure à celle du cuivre. Bien que la différence ait lieu dans le sens indiqué par les potentiels d'ionisation, la différence de ces potentiels d'ionisation: $I_{Ag} = 7,54$ volts, $I_{Cu} = 7,69$ volts, est trop faible pour expliquer la diminution de tension de l'arc. Il doit y avoir encore un effet exercé par la différence d'oxydabilité; le cuivre, plus oxydable, se recouvre d'une pellicule d'oxyde de cuivre occasionnant, par sa résistance, une élévation de tension.

Relativement à l'action exercée par le métal léger, on voit que, soit pour le cuivre, soit pour l'argent, la présence de calcium ou de lithium abaisse notablement la tension et améliore le rendement énergétique. Mais cette dernière amélioration n'est pas due seulement à la diminution de la tension; des améliorations du rendement en quantités Rq assez marquées ont, en effet, été notées (33% essai

n° 53; 34,6 % essai n° 60). C'est par suite de ce double effet que les améliorations du rendement énergétique dépassent 50 %; essais n° 53, 58 %, n° 57, 69 %, n° 58, 52 %, n° 60, 51,7 %. De telles améliorations sont d'autant plus remarquables qu'elles ont été réalisées pour de faibles teneurs en lithium et en calcium. (Essais n° 53, 58, 52, 57).

Nous devons noter en outre que, contrairement à ce que l'on pouvait attendre, les alliages de cuivre et lithium et de cuivre et calcium résistent mieux à l'oxydation que le cuivre pur et donnent un arc plus stable. C'est là un point qui peut présenter une importance pratique.

Essais avec un mélange 50 % O₂—50 % N₂. On sait que ce mélange donne un meilleur rendement de production d'oxyde d'azote que l'air. Les essais ont été effectués avec les alliages cuivre-calcium et cuivre-lithium de composition indiquée plus haut:

Tableau IV.

N°	Électrodes	d	D	V	I	Q	C _{NO}	Rdt	Rq	Gains en % sur		
										V	Rdt	Rq
65	Cu	10,0	25	905	140	0,287	1,72	12,85	11,5	—	—	—
66	CuCa	10,0	25	860	140	0,315	1,9	14,00	12,0	5,0	9,0	3,6
67	CuLi	10,0	25	795	140	0,340	2,04	17,0	13,6	12,2	33,0	17,8

Opérant dans une atmosphère plus oxydante, nous avons fait la même observation que plus haut. Les électrodes cuivre-calcium et cuivre-lithium résistent mieux à l'oxydation que le cuivre pur et, entre elles, l'arc est plus stable que entre électrodes de cuivre.

Comparant les rendements caractérisant l'arc dans le mélange 50 % N₂—50 % O₂ et dans l'air, on note, comme cela était d'ailleurs à prévoir, une amélioration (Rdt pour le cuivre passe de 10,45 à 12,55).

De même que dans les essais précédents effectués dans l'air, la présence dans l'électrode de cuivre, de lithium et de calcium se traduit aussi par des diminutions de tension et des augmentations de rendement énergétique. Mais ces accroissements, supérieurs pour le lithium malgré la faible concentration de cet élément, sont cependant moins marqués que ceux enregistrés dans les essais sur l'air.

Essais sur l'air circulant à la pression de 100 mm. — Nous avons fait quelques mesures avec les électrodes de cuivre, cuivre-lithium et cuivre-calcium. Les rendements énergétiques réalisés sont, comme on pouvait le prévoir, plus faibles qu'à la pression ordinaire. Les améliorations de Rdt dues à la présence de lithium et de calcium sont encore très nettes (9 % pour cuivre-calcium et 20 % pour cuivre-lithium), mais moins fortes que dans les séries précédentes.

REMARQUES GÉNÉRALES.

La présence de métaux légers dans les électrodes contribue, comme l'ont montré les recherches précédentes et les essais actuels, à améliorer notablement les rendements énergétiques de la production de l'oxyde d'azote par l'arc électrique. Il y a lieu de revenir sur ce qui, dans cette amélioration, est la part de l'accroissement (désigné par R_q dans les tableaux) de production de l'oxyde d'azote rapporté à la quantité d'électricité.

On a vu que les gains réalisés sur R_q étaient, dans le cas des alliages de lithium et de calcium, assez importants. Cette constatation signifie que, à charge électrique transportée égale, l'oxyde d'azote formé augmente si les électrodes renferment des métaux légers. Des constatations du même genre ont été faites auparavant par divers expérimentateurs¹⁾ qui, à ce propos, ont parlé de catalyse. Ce terme, il est permis de le faire remarquer, n'apporte pas de précision sur le mécanisme du phénomène constaté ici, qui doit être assez complexe; car des surfaces participant à des décharges électriques peuvent acquérir une activité chimique de nature différente de celle considérée dans le phénomène de catalyse chimique simple. Il convient de rappeler à ce sujet que des relations ont été trouvées entre le pouvoir émissif thermionique des masses de contact et leur activité catalytique²⁾. Des expériences ultérieures³⁾ apporteront peut-être quelque lumière sur ce phénomène qui peut présenter une grande importance pour l'action chimique des décharges électriques.

RÉSUMÉ.

En perfectionnant le mode de recouvrement des électrodes par des composés: oxydes ou silicates de métaux alcalino-terreux (baryum) ou alcalins (lithium), on a obtenu des améliorations du rendement énergétique de production de l'oxyde d'azote par l'arc plus marquées et plus régulières que dans les essais précédents.

¹⁾ Ainsi, dans la synthèse de l'ammoniac par les décharges électriques, *Briner* et *Bärfuss* (Helv. **2**, 95 (1919) et J. Chim. phys. **17**, 71 (1919)) ont reconnu l'influence favorable exercée par des électrodes de platine ayant subi une certaine préparation; *Asfeld* et *Wilhelmy* (Ann. Physik **8**, 89 (1931) notent aussi une action favorable due au platine de la cathode qu'ils ont utilisée. Bien antérieurement, dans le brevet dont il a été question précédemment (*Rossi*, brevet français n° 463821, 1931), on parle de l'emploi d'électrodes en alliages spéciaux d'aluminium et de silicium avec des métaux alcalins et alcalino-terreux, dont les oxydes peuvent exercer une action catalytique provoquant la formation d'oxyde d'azote.

²⁾ Notamment par *Kunsmann* (J. Phys. Chem. **80**, 524 (1926)) pour les catalyseurs à base de fer utilisés dans la fabrication de l'ammoniac et par *Briner*, *Boner* et *Rothen* (Helv. **9**, 634 (1926) et J. chim. phys. **23**, 789 (1926)) pour les oxydes alcalino-terreux dans la synthèse de l'oxyde d'azote par voie purement thermique.

³⁾ Certaines sont en cours d'exécution actuellement dans ce laboratoire.

L'incorporation, sous forme d'alliages de métaux alcalins (lithium) ou alcalino-terreux (calcium) aux électrodes, a donné lieu à des améliorations de rendement encore plus élevées atteignant 50 à 60%.

On a mis en évidence la part qui, dans ces améliorations, revient d'une part à l'abaissement de tension de l'arc et, d'autre part, à l'augmentation de production de l'oxyde d'azote rapportés à la quantité d'électricité.

Nous tenons à remercier ici Monsieur le Dr *H. Paillard*, Chef de travaux de chimie technique, du concours qu'il nous a apporté dans l'exécution de ces essais.

Laboratoire de Chimie technique et théorique de
l'Université de Genève, octobre 1931.

Recherches sur l'acétate d' α -terpényle I.

par *H. Paillard* et *P. Tempia*¹⁾.

(31. X. 31.)

Bien que les acétates de terpényle soient connus depuis longtemps et préparés industriellement (comme mélanges de divers isomères), les indications que l'on trouve à leur sujet sont peu nombreuses. *Lafont*²⁾ les a obtenus par acétylation directe des terpinéols; il a constaté que l'action de l'acide acétique sur ces derniers est très lente, même à 150°. D'après une citation de *Beilstein*³⁾, les terpinéols s'éthérifieraient rapidement et presque quantitativement par ébullition avec l'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium; ceci nous semblait en contradiction avec les données de *Boulez*⁴⁾ et de *Schimmel*⁵⁾ qui, pour arriver à une acétylation quantitative, ont préconisé l'emploi d'un dissolvant comme le m-xylène ou le xylène commercial. D'autre part on sait que les alcools tertiaires s'éthérifient difficilement et qu'ils se déshydratent en carbures non saturés à température élevée et surtout en présence de corps avides d'eau.

Un autre mode de préparation qui donnerait l'acétate d' α -terpényle a été indiqué par *Bertram*⁶⁾; il consiste à faire agir l'acide

¹⁾ Pour la partie expérimentale et des détails plus complets se reporter à la thèse de *P. Tempia*; Recherches sur l'acétate d' α -terpényle; obtention et ozonide, Université de Genève, thèse, no. 904.

²⁾ *Lafont*, A. ch. [6] **15**, 153 et 211 (1888).

³⁾ *Beilstein*, 4e éd. VI, p. 60.

⁴⁾ *Boulez*, Bl. [4] **1**, 117 et 873 (1907); [4] **35**, 419 (1924).

⁵⁾ *Schimmel*, Schimmel-Ber. **1**, 129 (1907).

⁶⁾ D. R. P. 67 255, Frdl. **3**, 892.

L'incorporation, sous forme d'alliages de métaux alcalins (lithium) ou alcalino-terreux (calcium) aux électrodes, a donné lieu à des améliorations de rendement encore plus élevées atteignant 50 à 60%.

On a mis en évidence la part qui, dans ces améliorations, revient d'une part à l'abaissement de tension de l'arc et, d'autre part, à l'augmentation de production de l'oxyde d'azote rapportés à la quantité d'électricité.

Nous tenons à remercier ici Monsieur le Dr *H. Paillard*, Chef de travaux de chimie technique, du concours qu'il nous a apporté dans l'exécution de ces essais.

Laboratoire de Chimie technique et théorique de
l'Université de Genève, octobre 1931.

Recherches sur l'acétate d' α -terpényle I.

par *H. Paillard* et *P. Tempia*¹⁾.

(31. X. 31.)

Bien que les acétates de terpényle soient connus depuis longtemps et préparés industriellement (comme mélanges de divers isomères), les indications que l'on trouve à leur sujet sont peu nombreuses. *Lafont*²⁾ les a obtenus par acétylation directe des terpinéols; il a constaté que l'action de l'acide acétique sur ces derniers est très lente, même à 150°. D'après une citation de *Beilstein*³⁾, les terpinéols s'éthérifieraient rapidement et presque quantitativement par ébullition avec l'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium; ceci nous semblait en contradiction avec les données de *Boulez*⁴⁾ et de *Schimmel*⁵⁾ qui, pour arriver à une acétylation quantitative, ont préconisé l'emploi d'un dissolvant comme le m-xylène ou le xylène commercial. D'autre part on sait que les alcools tertiaires s'éthérifient difficilement et qu'ils se déshydratent en carbures non saturés à température élevée et surtout en présence de corps avides d'eau.

Un autre mode de préparation qui donnerait l'acétate d' α -terpényle a été indiqué par *Bertram*⁶⁾; il consiste à faire agir l'acide

¹⁾ Pour la partie expérimentale et des détails plus complets se reporter à la thèse de *P. Tempia*; Recherches sur l'acétate d' α -terpényle; obtention et ozonide, Université de Genève, thèse, no. 904.

²⁾ *Lafont*, A. ch. [6] **15**, 153 et 211 (1888).

³⁾ *Beilstein*, 4e éd. VI, p. 60.

⁴⁾ *Boulez*, Bl. [4] **1**, 117 et 873 (1907); [4] **35**, 419 (1924).

⁵⁾ *Schimmel*, *Schimmel-Ber.* **1**, 129 (1907).

⁶⁾ D. R. P. 67 255, *Frld.* **3**, 892.

acétique sur le pinène ou l'essence de térébenthine en présence d'un acide minéral comme catalyseur. Ce procédé a fait l'objet d'innombrables variantes et brevets. Quoi qu'il en soit, les auteurs qui se sont occupés de cette question, n'ont pas songé à isoler l'acétate d' α -terpényle comme tel, mais ont saponifié directement les huiles obtenues pour en retirer l' α -terpinéol plus important commercialement. C'est ce qu'ont fait également *Barbier* et *Grignard*¹⁾ qui ont étudié cette réaction en se servant d'acide benzène-sulfonique comme catalyseur. Cependant dans une de leurs expériences, ils ont essayé de distiller dans le vide le produit obtenu sans le saponifier au préalable; ils ont observé une violente décomposition qui leur a donné diverses substances et de l' α -terpinéol, mais pas d'acétate d' α -terpényle. Ils ont attribué ce fait à une instabilité de ce dernier corps à température même peu élevée (80 à 100°). Cependant le point d'ébullition de cet acétate sous pression atmosphérique (220°) a été déterminé par plusieurs chimistes; tous ont noté une certaine décomposition dans ces conditions; en revanche, dès qu'ils ont travaillé sous pression réduite, ils n'ont plus constaté ce phénomène.

Nous avons donc entrepris cette étude de l'acétate d' α -terpényle pour préciser quelques-unes de ses réactions; nous avons examiné sa préparation à partir du terpinéol α et à partir de l' α -pinène, puis nous avons fait quelques essais d'ozonation sur lesquels nous reviendrons dans une publication ultérieure. Nous avons également repris une méthode d'éthérification due à *Houben*²⁾ qui, au laboratoire, nous a rendu de grands services en nous permettant de préparer de l'acétate d' α -terpényle pur.

Voici un bref aperçu de nos résultats:

Préparation de l'acétate d' α -terpényle à partir du terpinéol.

Pour toutes nos expériences nous sommes partis de terpinéol α , marque « Château » de *Schimmel & Co*, fusible à 34—35°. L'action de l'anhydride acétique pur sur ce corps en présence d'acétate de sodium anhydre conduit à l'acétate cherché, mais la proportion d'alcool tertiaire éthérifié reste faible (18%) même après 200 h. de chauffage à 100°. La séparation de l'ester du terpinéol inattaqué est difficile à réaliser au laboratoire par suite de la faible différence entre les points d'ébullition de ces produits (terpinéol, p. d'éb. 95°; acétate de terpényle, p. d'éb. 102—103° sous 15 mm.). A noter que dès que la température dépasse 100° lors de l'éthérification, on observe une intense résinification; pour la même raison il est préférable de ne pas prolonger l'opération au delà de 200 h.

En étudiant le dosage du terpinéol par acétylation, *Boulez*³⁾ est parvenu à rendre celle-ci quantitative (ses essais se sont faits sur 5 gr.); pour ceci il suffit de diluer le système alcool tertiaire-anhydride acétique-acétate de sodium dans du m-xylène. Nous avons repris ces expériences en remplaçant le m-xylène, très cher, par de l'essence de térébenthine française rectifiée et avons observé, en travaillant sur 50 gr. de terpinéol, qu'après 3 h. de chauffage à reflux, 56% de cet alcool sont éthérifiés. L'emploi dans les

¹⁾ *Barbier* et *Grignard*, Bl. [4] 5, 512 (1901).

²⁾ *Houben*, B. 39, 2 (1906), D. R. P. 162 863; *Winther*, Pat. I. 624.

³⁾ *Boulez*, loc. cit.

mêmes conditions de xylène commercial, préconisé par *Schimmel*, ne s'est pas montré aussi avantageux.

Nos essais confirment donc ceux de *Boulez*; il en ressort que la présence d'un dissolvant influence remarquablement la vitesse d'éthérification; elle permet également l'emploi de températures plus élevées (140°) sans qu'il y ait résinification.

La méthode de *Houben* consiste à faire agir sur du chlorure de benzyl-magnésium le terpinéol; on traite ensuite l'alcoolate chloromagnésien ainsi formé par l'anhydride acétique. Nous avons préparé ainsi un acétate d' α -terpényle qui, après 3 rectifications à la colonne de *Widmer* titrait 100% (dosage selon *Recluire*¹); rendement sur le terpinéol: 52%; la saponification ne donne que du terpinéol α . Aucune autre méthode ne nous a donné ce résultat au laboratoire.

Tous les autres procédés d'éthérification essayés n'ont pas donné pratiquement d'acétate.

Action de l'acide acétique sur le pinène (avec des catalyseurs).

Nous avons pensé en notant l'observation de *Barbier* et de *Grignard* sur la décomposition de leur produit lors d'une tentative de distillation sous pression réduite, qu'il était fort possible que cette action de l'acide acétique sur le pinène (en présence d'acide benzènesulfonique) ne donnait pas d'acétate de terpényle, mais un autre complexe qui, à la saponification, donne de l' α -terpinéol.

Nous avons donc repris ces essais et avons d'abord vérifié que l'acétate d' α -terpényle pur est stable jusque vers 170°. Cependant si l'on distille sous une pression de 1 mm. le produit de la réaction pinène-acide acétique-acide benzènesulfonique préalablement lavé jusqu'à réaction neutre persistante, on observe toujours une violente décomposition, bien que la température reste comprise entre 60—90° généralement. D'autre part on retrouve dans les eaux de lavage la totalité de l'acide acétique mise en œuvre, tandis que le « catalyseur », l'acide sulfonique, en est totalement absent. Le résidu de la distillation contient en revanche du soufre combiné et les produits volatils sont acides.

En travaillant selon les données de *Bertram* avec de l'acide sulfurique comme catalyseur, nous avons constaté des faits très analogues; la plus grande partie de l'acide acétique (96%) peut être mise en évidence dans les eaux de lavage, tandis que l'huile résultant de la réaction renferme une quantité notable de soufre combiné.

Toutes ces expériences que nous pensons compléter, montrent qu'il n'est pas possible d'obtenir de l'acétate d' α -terpényle directement à partir du pinène. Pour le surplus les observations de *Barbier* et de *Grignard* sont entièrement confirmées.

Ozonation de l'acétate d' α -terpényle.

Les essais d'ozonation de ce produit n'ont pas donné de résultats nets, aussi poursuivons nous leur étude. L'action de l'ozone à 3% sur l'éther-sel dissous dans l'hexane donne lieu à la formation d'un ozonide blanc, insoluble dans ce dissolvant, qui évolue rapidement et se transforme en une huile jaunâtre; les hydrolyses de ce produit, neutres ou réductrices, ont donné des mélanges présentant certaines réactions des aldéhydes. L'oxydation de l'ozonide par l'acide chromique en solution acétique conduit à une substance que son analyse élémentaire et son point de fusion montrent être identique au métho-éthyl-heptanolide obtenu par *Wallach*²) dans l'oxydation chromique du terpinéol α . Rendements faibles.

L'acétylation de l' α -terpinéol selon *Boulez* donne de bons résultats; le m-xylène peut être remplacé par de la térébenthine. Au laboratoire, avec les moyens usuels, la méthode de *Houben* permet d'obtenir un acétate d' α -terpényle pur.

¹) *Reclaire*, Parf. Zeit. no. 12, p. 334 (1926).

²) *Wallach*, A. 275, 154 (1893).

L'«acétylation» du pinène selon *Bertram* et d'autres auteurs ne donne pas d'acétate de terpényle comme produit intermédiaire lors de la préparation par cette méthode du terpinéol α .

L'ozonation de l'acétate d' α -terpényle donne un ozonide.

Qu'il nous soit permis d'exprimer ici tous nos remerciements à M. le Professeur *E. Briner*, Directeur des Laboratoires de Chimie technique et théorique de l'Université de Genève pour la grande bienveillance qu'il nous a témoignée.

Laboratoire de Chimie technique de l'Université de Genève,
septembre 1931.

Neues Verfahren zur Herstellung von Polysaccharid-anhydriden

von P. Karrer und H. Friese.

(31. X. 31.)

Das unter dem Namen Cellal-acetat von *P. Karrer*, *A. Widmer* und *J. Staub*¹⁾ beschriebene Einwirkungsprodukt von Trimethylamin auf Heptacetyl-bromcellobiose, welches *Zemplén*²⁾ später als Heptacetyl-cellobiosido-dimethylamin erkannte, lässt sich durch Einwirkung von Methyljodid in das zugehörige Ammoniumsalz überführen:



Die Tetracetyl-glucosido-trimethylammoniumsalze spalten nach *P. Karrer* und *A. P. Smirnoff*³⁾ beim Behandeln mit Alkalien glatt Trimethylamin ab und liefern dabei den Anhydrozucker Lävoglucosan. Die Reaktion wurde später von *F. Michael*⁴⁾ benutzt, um ein entsprechendes Galactosan herzustellen. In ähnlicher Weise kann nun das oben erwähnte Heptacetyl-cellobiosido-trimethylammoniumjodid mit Barytwasser in ein Cellobiose-anhydrid verwandelt werden, welches in drusenförmigen Krystallen krystallisiert, *Fehling*'sche Lösung nicht reduziert und Bromlösung nicht entfärbt. Versuche zur Konstitutionsaufklärung des neuen Anhydrids sind im Gang.

Wir sind damit beschäftigt, das Verfahren auf die Gewinnung anderer Disaccharid- und Polysaccharid-anhydride zu übertragen.

Experimenteller Teil.

Darstellung eines Cellobiose-anhydrids.

6 g Heptacetyl-cellobiosido-dimethylamin werden in einem Gemisch von 25 cm³ Methanol und 25 cm³ Methyljodid gelöst und

¹⁾ Helv. **7**, 519 (1924).

³⁾ Helv. **4**, 817 (1921).

²⁾ B. **61**, 2483 (1928).

⁴⁾ B. **62**, 687 (1929).

L'«acétylation» du pinène selon *Bertram* et d'autres auteurs ne donne pas d'acétate de terpényle comme produit intermédiaire lors de la préparation par cette méthode du terpinéol α .

L'ozonation de l'acétate d' α -terpényle donne un ozonide.

Qu'il nous soit permis d'exprimer ici tous nos remerciements à M. le Professeur *E. Briner*, Directeur des Laboratoires de Chimie technique et théorique de l'Université de Genève pour la grande bienveillance qu'il nous a témoignée.

Laboratoire de Chimie technique de l'Université de Genève,
septembre 1931.

Neues Verfahren zur Herstellung von Polysaccharid-anhydriden

von *P. Karrer* und *H. Friese*.

(31. X. 31.)

Das unter dem Namen Cellal-acetat von *P. Karrer*, *A. Widmer* und *J. Staub*¹⁾ beschriebene Einwirkungsprodukt von Trimethylamin auf Heptacetyl-bromcellobiose, welches *Zemplén*²⁾ später als Heptacetyl-cellobiosido-dimethylamin erkannte, lässt sich durch Einwirkung von Methyljodid in das zugehörige Ammoniumsalz überführen:



Die Tetracetyl-glucosido-trimethylammoniumsalze spalten nach *P. Karrer* und *A. P. Smirnoff*³⁾ beim Behandeln mit Alkalien glatt Trimethylamin ab und liefern dabei den Anhydrozucker Lävoglucosan. Die Reaktion wurde später von *F. Michael*⁴⁾ benutzt, um ein entsprechendes Galactosan herzustellen. In ähnlicher Weise kann nun das oben erwähnte Heptacetyl-cellobiosido-trimethylammoniumjodid mit Barytwasser in ein Cellobiose-anhydrid verwandelt werden, welches in drusenförmigen Krystallen krystallisiert, *Fehling'sche* Lösung nicht reduziert und Bromlösung nicht entfärbt. Versuche zur Konstitutionsaufklärung des neuen Anhydrids sind im Gang.

Wir sind damit beschäftigt, das Verfahren auf die Gewinnung anderer Disaccharid- und Polysaccharid-anhydride zu übertragen.

Experimenteller Teil.

Darstellung eines Cellobiose-anhydrids.

6 g Heptacetyl-cellobiosido-dimethylamin werden in einem Gemisch von 25 cm³ Methanol und 25 cm³ Methyljodid gelöst und

¹⁾ Helv. **7**, 519 (1924).

³⁾ Helv. **4**, 817 (1921).

²⁾ B. **61**, 2483 (1928).

⁴⁾ B. **62**, 687 (1929).

10 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Nach 5 Stunden werden noch einmal 15 cm³ Methyljodid hinzugefügt. Nach Beendigung der Reaktion wird die gelbe Lösung im Vakuum eingedunstet und der Rückstand (14,54% J, ber. für C₂₃H₄₄O₁₇NJ 15,76% J), welcher das Heptacetyl-cellobiosido-trimethylammoniumjodid darstellt, durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Äther gereinigt. Die gelb gefärbte Substanz ist in Alkohol sehr leicht löslich, dagegen unlöslich in Benzol, Petroläther, Äther und Wasser. Die Ausbeute beträgt 5,3 g.

Zur Anhydrisierung werden 5 g des Ammoniumsalzes in 75 cm³ Wasser suspendiert, auf dem Dampfbad erwärmt und langsam 25 g Bariumhydroxyd hinzugegeben. Die Substanz löst sich augenblicklich, wobei die gelbe Farbe vollkommen verschwindet. Wenn der Amingeruch nach drei- bis vierstündigem Erhitzen verschwunden ist, wird in die Reaktionslösung Kohlendioxyd eingeleitet, um das Bariumion zu fällen, dann mit Silbercarbonat geschüttelt, um das Jodion zu entfernen und schliesslich in Lösung gegangenes Silberion mit Schwefelwasserstoff gefällt. Die Lösung enthält dann als Verunreinigung noch Bariumacetat. Sie wird daher mit etwas weniger als der berechneten Menge 0,2-n. Schwefelsäure versetzt und nach dem Filtrieren bei 40 bis 45° im Vakuum unter wiederholter Zugabe von Alkohol eingedunstet; die geringen Mengen von freier Essigsäure gehen gleich mit über und wirken nicht hydrolysierend ein, denn eine Reduktion *Fehling'scher* Lösung war während des ganzen Eindampfprozesses nicht zu beobachten. Der zurückbleibende Syrup (1,7 g) wird in der Kälte fest. Es lassen sich aus ihm nach zweimaliger Krystallisation aus absolutem Alkohol 0,5 g drusenförmiger Krystalle gewinnen. *Fehling'sche* Lösung wird nicht reduziert, Bromlösung wird nicht entfärbt. Die Substanz ist stickstofffrei.

Analyse der zweimal umkrystallisierten Substanz:

0,1017 g Subst. gaben 0,1652 g CO₂ und 0,0595 g H₂O

C ₁₂ H ₂₀ O ₁₀	Ber. C 44,42	H 6,22%
	Gef. „ 44,30	„ 6,55%

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes XVII¹⁾.
Über Derivate des 8-, 15- und 30-gliedrigen Ringes sowie über das
Inkrement einiger Ringsysteme bei der Molekularrefraktion

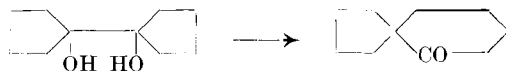
von L. Ruzicka und H. A. Boekennoogen.

(31. XI. 31.)

Wir haben ausgehend von einigen verhältnismässig leicht zugänglichen höheren Kohlenstoffringen verschiedene Umsetzungen durchgeführt, einmal um so von einer Reihe von Derivaten bestimmter Ringsysteme physikalische Konstanten und den Geruch bestimmen zu können, und dann auch um aus denselben weitere neue Verbindungen herzustellen, über die in späteren Mitteilungen berichtet werden soll.

8-Ring. *Godchot* und *Cauquil*²⁾ reduzierten Cyclo-octanon mittels Natrium und Bicarbonatlösung zu Cyclo-octanol, wobei sie noch einen nicht näher untersuchten höher siedenden Körper beobachteten, der aus Analogiegründen als Pinakon betrachtet wurde. Wir wiederholten diese Reduktion, da wir Cyclo-octanol als Ausgangskörper für weitere Umwandlungen benötigten. Dabei erhielten wir als Nebenprodukt das Pinakon in etwa 15-proz. Ausbeute. Schon *Markownikoff*³⁾ hatte darauf hingewiesen, dass cyclische Ketone in grösserer Ausbeute Pinakone liefern als die entsprechenden aliphatischen.

Es war von Interesse, die Pinakolinumlagerung dieses Pinakons zu untersuchen. *Meiser*⁴⁾ beobachtete beim Kochen des Pinakons aus Cyclo-pentanon mit Schwefelsäure eine vollständige Pinakolinumlagerung:



während *Godchot* und *Cauquil*⁵⁾ beim Pinakon aus Cyclo-heptanon hauptsächlich einfache Wasserabspaltung zum Di-cycloheptenyl und in geringerem Umfange Pinakolinumlagerung feststellten. Beim Pinakon aus Cyclo-octanon (I) ist das Verhältnis vielleicht noch weiter zugunsten der einfachen Wasserabspaltung verschoben. Wir konnten bisher durch fraktionierte Destillation ein Pinakolin nicht isolieren, wohl dagegen sehr leicht das Di-cyclo-octenyl (II), das durch katalytische Hydrierung ins Di-cyclo-octyl umgewandelt wurde. Im Ein-

¹⁾ XVI. Mitt. Helv. **13**, 1185 (1930).

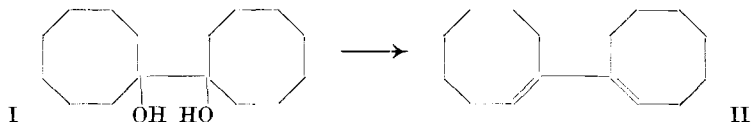
²⁾ C. r. **185**, 1202 (1927).

³⁾ A. **327**, 59 (1903).

⁴⁾ B. **32**, 2053 (1899).

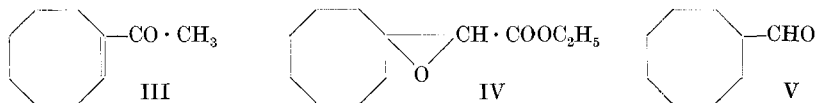
⁵⁾ C. r. **186**, 767 (1927).

klang mit der Abnahme der Ausbeute an Pinakolin bei steigender Zahl der Ringglieder steht die Beobachtung von *Ruzicka* und *Brugger*¹⁾, wonach im Falle der Ringerweiterung bei der Umsetzung von Aminen mit salpetriger Säure die Ausbeute an höhergliedrigem Carbinol gleichfalls mit steigender Zahl Ringglieder abnimmt.



Das aus dem Cyclo-octanol durch Erhitzen mit Naphtalin- β -sulfosäure²⁾ hergestellte Cyclo-octen lieferte bei der katalytischen Hydrierung Cyclo-octan, das nach seinen Konstanten identisch war mit einem aus Cyclo-octanon nach der Methode von *Wolff* hergestellten Präparat³⁾.

Aus dem Cyclo-octen gewannen wir nach *Darzens*⁴⁾ durch Einwirkung von Acetylchlorid und Zinntetrachlorid in schlechter Ausbeute das Acetyl-cyclo-octen (III), das durch katalytische Hydrierung ins Acetyl-cyclo-octan übergeführt wurde. Sowohl das ungesättigte wie das gesättigte Keton zeigen einen phenolartigen Geruch im Gegensatz zum campher- und bittermandelartigen Geruch des Cyclo-octanons.



Es wurde dann weiter aus Cyclo-octanon der Glycidester IV hergestellt und durch Destillation der daraus gewonnenen Glycid-säure der Cyclo-octyl-formaldehyd (V), der einen angenehmen Geruch nach bitteren Mandeln aufweist.



Das bei der Umsetzung von Cyclo-octanon mit Bromessigester und Zink erhaltene Reaktionsprodukt wurde durch Wasserabspaltung und Verseifung in die Cyclo-octenyl-essigsäure (VI) umgewandelt. Dass in diesem Präparat tatsächlich die Säure VI bei weitem vorherrscht, folgt aus dem Resultat der Ozonisation, wobei nur geringe Spuren von Cyclo-octanon als Spaltungsprodukt der

¹⁾ Helv. **9**, 399 (1926).

²⁾ Grün und Czerny, B. **59**, 54 (1926).

³⁾ Zelinsky und Freimann, B. **63**, 1487 (1930).

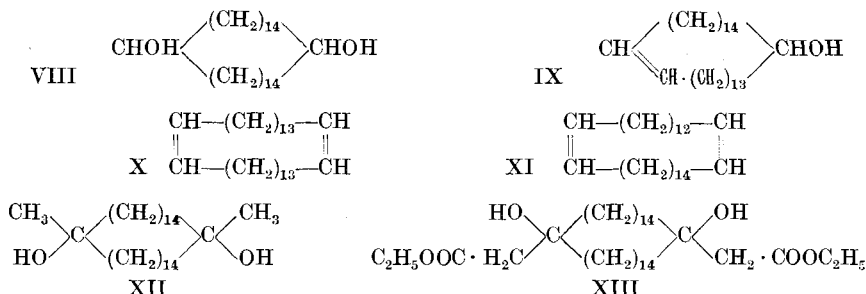
⁴⁾ C. r. **150**, 707 (1910).

α, β -ungesättigten Isomeren mit semicyclischer Lage der Doppelbindung erhalten wurden. Diese Beobachtung steht im Einklang mit den von *Kon* und Mitarbeitern¹⁾ sowie von *Linstead*²⁾ in der Cyclo-hexanreihe gemachten.

Durch katalytische Hydrierung wurde aus VI die Cyclo-octyl-essigsäure erhalten. Die Äthylester der beiden Säuren besitzen einen typischen, anhaftenden Geruch. Bei der *Bouveault*'schen Reduktion des Esters der Cyclo-octyl-essigsäure erhielten wir den β -Cyclo-octyl-äthylalkohol (VII), der einen schwachen an Cyclo-octanon erinnernden Geruch zeigt.

15-Ring. Wir untersuchten auch das bei Reduktion des Cyclo-pentadecanons mit Natrium und feuchtem Äther sowie mit Natrium und Alkohol neben dem Cyclo-pentadecanol entstehende Pinakon. Dieses lieferte beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure ein Umsetzungsprodukt, aus dem sich ein Pinakolin nicht isolieren liess. Das dabei erhaltene Di-cyclo-pentadecenyl wurde durch katalytische Hydrierung ins Di-cyclo-pentadecyl umgewandelt.

30-Ring. Schliesslich wurden noch ausgehend von Cyclo-triakontan-1,16-dion einige Derivate des 30-Ringes hergestellt. Das durch Reduktion mit Natrium und Alkohol gewonnene Cyclo-triakontan-1,16-diol (VIII) lieferte beim Erhitzen mit Kaliumbisulfat auf 180° Cyclo-triakontan-(1)-ol-(16) (IX) und beim Erhitzen mit Naphtalin- β -sulfosäure auf 200° den zweifach ungesättigten Kohlenwasserstoff, dessen Konstitution nicht genauer untersucht wurde und der ein Gemisch der beiden möglichen Isomeren (X und XI) darstellen könnte.



Dass im zweifach ungesättigten Kohlenwasserstoff tatsächlich noch der unveränderte 30-Ring vorliegt, folgt aus dem Resultate der katalytischen Hydrierung, wobei das Cyclo-triakontan erhalten wurde, das mit dem früher durch Reduktion des Diketons nach *Clemmensen* gewonnenen³⁾ Präparat identisch war.

¹⁾ Soc. 1927, 1536; 1928, 1630, 1638.

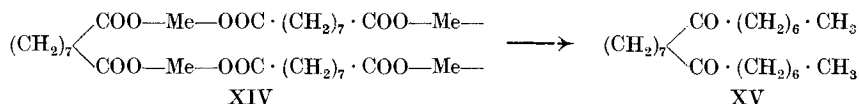
²⁾ Soc. 1927, 2579.

³⁾ Helv. 11, 512 (1928).

Das bei der Umsetzung des Cyclo-triakontan-1,16-dions mit Methylmagnesiumjodid entstehende Diol (XII) wurde durch Behandeln mit Ameisensäure in den zweifach ungesättigten Kohlenwasserstoff übergeführt, der aus einem Gemisch der beiden Dimethyl-derivate von X und XI bestehen könnte. Durch katalytische Hydrierung wurde daraus das 1,16-Dimethyl-cyclotriakontan hergestellt.

Die Einwirkung von Bromessigester und Zink auf das Cyclo-triakontan-1,16-dion lieferte das Kondensationsprodukt XIII, woraus bei der Wasserabspaltung noch kein einheitlicher Körper gewonnen werden konnte.

Im experimentellen Teil ist die Synthese eines Diketons beschrieben, die zur Klärung eines der bei der Bildung hochgliedriger Ringsysteme auftretenden Nebenprodukte dienen sollte. Beim Erhitzen des azelainsauren Thoriums hatten wir früher¹⁾ neben anderen Produkten in sehr geringer Menge ein „wohl aliphatisches Diketon der ungefähren Zusammensetzung $C_{23}H_{44}O_2$ “ nachgewiesen. Der Schmelzpunkt desselben war $75-76^\circ$ und der seines Disemicarbazons $128-130^\circ$. Da jedoch die Analysen nicht genau stimmten, so war zu erwarten, dass die Schmelzpunkte der reinen Körper höher liegen mussten. Der Bildungsweise wie der Zusammensetzung nach war für dieses Diketon die Formel XV des Trikosan-8,16-dions wahrscheinlich. Zur Prüfung dieser Annahme wurde das Diketon synthetisch hergestellt. Man liess dazu auf Azelainsäurechlorid Heptyl-zinkjodid einwirken. Das so erhaltene Diketon schmolz bei $88-89^\circ$ und sein Disemicarbazon bei $141-142^\circ$. Die Mischschmelzpunkte mit den oben erwähnten Produkten lagen bei $84-86^\circ$ bzw. $133-136^\circ$. Die Annahme über die Konstitution des Diketons $C_{23}H_{44}O_2$ erfährt dadurch eine Stütze. Da es uns bisher noch in keinem Falle gelungen ist, neben den cyclischen Ketonen und den die doppelte Zahl Ringglieder aufweisenden Diketonen²⁾



die entsprechenden Triketone mit dreifacher Ringgliederzahl nachzuweisen, so bildet die Existenz des aliphatischen Diketons XV den einzigen bekannten Hinweis, dass auch 3 Mol Dicarbonsäure untereinander reagieren können, vielleicht in Form eines Metallsalzes vom ungefähren Typus XIV.

¹⁾ Helv. 11, 498 (1928).

²⁾ Vgl. Anm. 1 und Helv. 13, 1152 (1930).

Über das Ringinkrement bei der Molekularrefraktion.

Während die kleinen Ringe (3- und 4-Ring) bei der Molekularrefraktion eine positive Exaltation zeigen, treten bei den hochgliedrigen Verbindungen durchwegs negative Werte auf, mit Ausnahme der höchsten bekannten Ringsysteme (etwa des 26- bis 30-Rings), wo die Exaltation wieder positiv ist, wenn man die Molekularrefraktion bei etwa 80° bestimmt. Betrachtet man dagegen die Molekularrefraktion bei 20° , so zeigen auch die höchstgliedrigen Ringverbindungen durchwegs negative Exaltationen¹⁾.

Bei solchen Vergleichen der Molekularrefraktion verschiedener Verbindungen stösst man auf einige Fehlerquellen, die die Resultate ungenau machen. Es ist dies einmal der nur in wenigen Fällen genauer bekannte Temperaturkoeffizient der Molekularrefraktion¹⁾ und dann schliesslich auch die Unsicherheit der Werte für die Atomrefraktionen in verschiedenartigen Verbindungen. Wir haben daher getrachtet, diese Faktoren wenigstens teilweise dadurch auszuschalten, dass wir die Molekularrefraktion gleichartiger Derivate verschiedener Ringsysteme bei 20° miteinander verglichen. Die Unterschiede zwischen den einzelnen benachbarten Ringsystemen müssten dann, wenn dem Ring selbst kein Einfluss auf die Molekularrefraktion zukäme, 4,62 sein, d. h. gleich dem aus den Atomrefraktionen für eine CH_2 -Gruppe bei 20° sich ergebenden Wert. Die Abweichung von diesem Wert wäre dann die Exaltation des Ringsystems, wobei man natürlich zur Erzielung eines einheitlichen Masses ein Ringsystem als das „normale“ bezeichnen muss. Wir haben den Sechsring als den normalen angenommen und haben den 5-, 7-, 8- und 15-Ring damit verglichen. In Tabelle I sind die für 20° sich ergebenden Werte der Molekularrefraktion einer Reihe von Derivaten²⁾ dieser Ringsysteme eingetragen, ferner die Differenzen zwischen den einzelnen Verbindungen und der entsprechenden der Cyclohexanreihe. Für den Vergleich wurde dann die mittlere Differenz berechnet und von dem aus den Atomrefraktionen sich ergebenden Wert (also = 4,62 bzw. ein Vielfaches davon) abgezogen. So ergeben sich für den 5-, 7-, 8- und 15-Ring folgende Werte für das Ringinkrement: + 0,04, — 0,10, — 0,47, — 0,62.

Es kommt also den Ringsystemen vom 8- bis 15-Ring ein Inkrement von etwa — 0,55 zu.

¹⁾ Helv. **13**, 1162 (1930) und exp. Teil dieser Abhandlung.

²⁾ Sofern die angegebenen Werte nicht aus dem exp. Teil dieser Arbeit stammen, sind sie aus Helv. **13**, 1152 (1930) oder anderen Literaturstellen entnommen. Die Angaben für die einzelnen Verbindungen sind in der Diss. *Boekennoogen*, Utrecht 1930, S. 37—39 zusammengestellt.

Tabelle I.

Molekularrefraktionen bei 20°.

Bezeichnung	5- Ring	Diff. 5—6	6- Ring	Diff. 6—7	7- Ring	Diff. 6—8	8- Ring	Diff. 6—15	15- Ring
Cyclo—an . . .	22,93	4,77	27,70	4,52	32,22	8,98	36,68	40,93	68,63
Methyl-cyclo—an	27,90	4,69	32,49	4,47	36,96	—	—	40,94	73,43
Dicyclo—yl . . .	44,40	4,62	53,63	—	—	8,52	70,67	40,82	135,26
Cyclo—en	22,41	4,63	27,04	4,55	31,59	9,12	36,16	40,18	68,22
Methyl-cyclo—en.	—	—	31,88	4,58	36,46	8,74	40,62	41,39	73,27
Cyclo—anon. . .	23,19	4,68	27,87	4,47	32,34	8,82	36,69	41,09	68,96
Cyclo—anol. . .	24,54	4,72	29,26	—	—	8,78	38,04	40,36	69,62
Cyclo—yl-äthanol	—	—	38,66	—	—	8,37	47,03		
Cyclo—yl-form- aldehyd	—	—	32,49	—	—	8,76	41,25		
Cyclo—yl-essig- säure	34,01	4,51	38,52	—	—	8,89	47,41		
Mittlere Differenz		4,66		4,52		8,77		40,96	
Mittlere Differenz pro CH ₂ . . .		4,66		4,52		4,39		4,55	
Mittl. Diff. ber. (nach Eisenlohr)		4,62		4,62		9,24		41,58	
Inkrement . . .		+0,04		-0,10		-0,47		-0,62	

Experimenteller Teil.

Derivate des Cyclo-octans.

Reduktion von Cyclo-octanon.

Gearbeitet wurde nach der schon von *Godchot* und *Cauquil*¹⁾ beschriebenen Methodik. Zu einer Lösung von 75 g Cyclo-octanon in 750 cm³ Äther fügten wir nach und nach 85 g Natrium zu und setzten es durch Zutropfen von Natriumbicarbonatlösung um. Bei der Destillation des Reaktionsproduktes erhielt man folgende Fraktionen:

1) Sdp. 95—97° (12 mm), 64 g; 2) 179—182° (1 mm), 8,5 g.

Fraktion 1 besteht aus dem Cyclo-octanol und schmilzt nach dem Erstarrenlassen in einer Kältemischung bei 14—15°, genau entsprechend den Angaben von *Godchot* und *Cauquil*. Da sich das Cyclo-octanol nicht umkrystallisieren lässt, versuchten wir eine weitere Reinigung durch Überführung in die Phtalestersäure zu bewirken. Die durch 8-stündiges Erhitzen mit Phtalsäure-anhydrid auf 140° erhaltene Estersäure lieferte nach dem Verseifen ein Pro-

¹⁾ C. r. **185**, 1202 (1927).

dukt von unverändertem Siedepunkt, Schmelzpunkt und folgenden Daten¹⁾:

$$d_4^{18} = 0,9654, \text{ daraus ber.}^2) d_4^{16,5} = 0,9666 \text{ und } d_4^{20} = 0,9638$$

$$n_{\text{He}}^{16,5} = 1,4836, 1,4866, 1,4913, 1,4938, 1,4960^3)$$

$$\text{daraus ber.}^4) n_D^{20} = 1,4832, M_D \text{ Ber. für } C_8H_{16}O = 38,47, \text{ Gef. (bei } 16,5^\circ) = 38,10, \\ EM_D = -0,37, E\Sigma_D = -0,29.$$

Fraktion 2 erstarrt sofort und schmilzt bei etwa 89° . Umkrystallisieren aus tiefsiedendem Petroläther erhöht den Schmelzpunkt der gut ausgebildeten Krystalle auf $93\text{--}94^\circ$.

3,988 mg Subst. gaben 10,98 mg CO_2 und 4,195 mg H_2O

$C_{16}H_{30}O_2$ Ber. C 75,52 H 11,89%

Gef. „ 75,09 „ 11,77%

Es liegt hier also das Pinakon des Cyclo-octanons vor (I).

Cyclo-octen.

60 g Cyclo-octanol wurden mit 1 g Naphtalin- β -sulfosäure auf 190° erhitzt, wobei nach $1\frac{1}{2}$ Stunden die Wasserabspaltung beendet war. Das Destillat wurde in tiefsiedendem Petroläther aufgenommen und über Natrium destilliert. Man erhielt so 38 g Cyclo-octen vom Sdp. $140\text{--}142^\circ$ (720 mm). Dessen Daten waren⁵⁾:

$$d_4^{19} = 0,8486, \text{ daraus ber. } d_4^{20} = 0,8478,$$

$$n_{\text{He}}^{18,5} = 1,4670, 1,4703, 1,4759, 1,4767, 1,4787, 1,4814$$

$$\text{daraus ber. } n_D^{20} = 1,4696, M_D \text{ Ber. für } C_8H_{14} \text{ [I]} = 36,48, \text{ Gef. (bei } 20^\circ) = 36,21,$$

$$EM_D = -0,27, E\Sigma_D = -0,25.$$

¹⁾ Dieselben stimmen befriedigend mit den von *Godchot* und *Cauquil* angegebenen überein.

²⁾ Unter Anwendung des Temperaturkoeffizienten 0,0008 pro 1° . Vgl. dazu *Helv.* **13**, 1167 (1930).

³⁾ Es werden hier sowie im ganzen exp. Teil der Reihe nach die Brechungsindizes für folgende 6 Heliumlinien angegeben: rot (6678,4 Å) (He_r), gelb (5875,9) (He_g), grün (5015,7) (He_v), blaugrün (4922,1), blau (4713,1), violett (4471,6) (He_l). Falls eine Bestimmung infolge der zu geringen Deutlichkeit der betreffenden Linie nicht ausgeführt wurde, so ist, um die Reihenfolge nicht zu ändern, an der Stelle des betreffenden Index ein Strich — angegeben.

⁴⁾ Unter Benützung des Temperaturkoeffizienten 0,0004 pro 1° , vgl. *Helv.* **13**, 1168 ff. (1930), und des Wertes für die gelbe Heliumlinie, die sich nur um 2 Å von der Natrium-D-Linie unterscheidet. Da diese Differenz innerhalb der Fehlerquellen unserer Arbeitsweise fällt, wurde sie weiter nicht in Berücksichtigung gezogen.

⁵⁾ Die Übereinstimmung mit den Daten eines von *Godchot* und *Cauquil* durch starkes Erhitzen des Cyclo-octanols mit Phtalsäure-anhydrid gewonnenen Cyclo-octens ist befriedigend.

Cyclo-octan.

1. Durch katalytische Hydrierung des aus Cyclo-octanon vom Smp. 40° gewonnenen Cyclo-octens mit Platinschwarz in alkoholischer Lösung wird ein Cyclo-octan mit folgenden Daten erhalten:

Sdp. etwa 144° (730 mm), $d_4^{15,8} = 0,8332$, $d_4^{78,3} = 0,7800$, daraus berechnet

$$D d/1^\circ = 0,00085 \text{ und } d_4^{20} = 0,8296,$$

$n_{\text{He}}^{15,4} = 1,4547$, 1,4575, 1,4621, —, 1,4643, 1,4665, daraus ber. $n_D^{20} = 1,4558$, M_D Ber.

für $\text{C}_8\text{H}_{16} = 36,94$, Gef. (bei 15,4°) = 36,67, $EM_D = -0,27$, $E\Sigma_D = -0,24$.

2. Ausgehend von einem bei etwa 35° schmelzenden Cyclo-octanon wurde in der gleichen Weise ein Cyclo-octan mit folgenden Daten erhalten:

$d_4^{20} = 0,8343$, $n_D^{20} = 1,4571$ (beide Werte umgerechnet von den nur einige Grade abweichenden Beobachtungstemperaturen)

3. Es wurde ferner ein Präparat hergestellt nach der Vorschrift von *Zelinsky* und *Freimann*¹⁾, ausgehend von einem Cyclo-octanon vom Smp. 35°. Die auf 20° umgerechneten Daten waren:

$$d_4^{20} = 0,8362, n_D^{20} = 1,4581$$

Sie stimmen mit den von den beiden Forschern angegebenen Werten gut überein.

Di-cyclo-octenyl (II).

(Mitbearbeitet von *M. Hürbin*).

Das neben dem Cyclo-octanol erhaltene Pinakon wurde in Portionen von 10 g mit einer Lösung von 10 g Oxalsäure in 20 cm³ Wasser 3 Stunden im Ölbad auf 130° erhitzt. Das Umsetzungsprodukt wurde mit Äther ausgezogen und mit Lauge gewaschen. Das erhaltene zähflüssige Öl krystallisiert beim Stehen teilweise. Durch Aufstreichen auf Ton erhält man noch unverändertes Pinakon. Die flüssigen Anteile wurden aus dem Ton mit Äther ausgekocht. Der Siedepunkt derselben lag ziemlich einheitlich bei 160—165° (11 mm). Da die Substanz noch sauerstoffhaltig war, wurde sie nochmals mit Oxalsäure erhitzt und dann durch Destillieren über Natrium gereinigt. Der Siedepunkt lag jetzt bei 122—123° (0,4 mm). Nach einiger Zeit krystallisierte das Öl teilweise. Durch Abpressen auf Ton erhielt man bei 36—37° schmelzende Krystalle, die sich bisher aus keinem Lösungsmittel wieder in krystallisierter Form gewinnen liessen. Das Produkt konnte nach wiederholtem Destillieren über Natrium und Kalium in sauerstofffreier Form erhalten werden. Der Siedepunkt lag schliesslich bei 115—116° (0,25 mm).

2,837 mg Subst. gaben 9,13 mg CO₂ und 3,04 mg H₂O

$\text{C}_{16}\text{H}_{26}$	Ber. C 87,99	H 12,01%
	Gef. „ 87,77	„ 11,99%

¹⁾ B. 63, 1485 (1930).

$$\begin{aligned} d_4^{21,8} &= 0,9630, \text{ daraus ber. mit } D d/1^0 = 0,0008 \\ d_4^{24} &= 0,9612 \text{ und } d_4^{20} = 0,9644, n_D^{24} = 1,5353, \text{ daraus ber. mit } D n/1^0 = 0,0004 \\ n_D^{20} &= 1,5369, M_D \text{ Ber. f\"ur } C_{16}H_{26} \bar{2} = 70,75, \text{ Gef.} = 70,71, EM_D = -0,04, \\ E \Sigma_D &= -0,02. \end{aligned}$$

Di-cyclo-octyl.

Das so erhaltene Di-cyclo-octenyl wurde der katalytischen Hydrierung unterworfen. In Eisessiglösung in Gegenwart von Platinschwarz wurden beim Erwärmen 2 Mol Wasserstoff aufgenommen. Das hydrierte Produkt war gegen Brom und Tetranitromethan vollständig gesättigt und erstarrte auch nicht beim Abkühlen auf -20^0 sowie bei langem Stehen. Nach dem Destillieren über Natrium lag der Siedepunkt bei etwa 140^0 (1 mm).

$$\begin{aligned} 3,079 \text{ mg Subst. gaben } 9,74 \text{ mg CO}_2 \text{ und } 3,73 \text{ mg H}_2\text{O} \\ C_{16}H_{30} \quad \text{Ber. C } 86,40 \quad \text{H } 13,60\% \\ \text{Gef. „ } 86,27 \quad \text{„ } 13,55\% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} d_4^{18,2} &= 0,9292, \text{ daraus ber. } d_4^{20} = 0,9277, \\ n_{He}^{18,2} &= 1,4995, 1,5026, 1,5077, 1,5084, 1,5102, 1,5152, \\ \text{daraus ber. } n_D^{20} &= 1,5018, M_D \text{ Ber. f\"ur } C_{16}H_{30} = 71,69, \text{ Gef. (bei } 18,2^0) = 70,66, \\ EM_D &= -1,03, E \Sigma_D = -0,46. \end{aligned}$$

Acetyl-cyclo-octan.

Aus 20 g Cyclo-octen, 20 g Acetylchlorid und 50 g Zinntetrachlorid in 750 cm³ Schwefelkohlenstoff wurde nach der in verschiedenen anderen Fällen¹⁾ bewährten Vorschrift von Darzens²⁾ das Kondensationsprodukt hergestellt und durch Destillation im Vakuum von den unveränderten Ausgangsmaterialien befreit. Das Rohprodukt wurde weiter mit 30 g Chinolin 3 Stunden auf 180 bis 190^0 erhitzt. Da es nach der Aufarbeitung immer noch chlorhaltig war, wurde es einer katalytischen Behandlung mit Bariumchlorid unterzogen³⁾. Dazu wurde ein 15 cm langes, vertikal stehendes Rohr mit Bariumchlorid gefüllt und zunächst durch Erhitzen auf 300^0 unter einem Druck von 1 mm entwässert. Darauf wurden 5 g des Kondensationsproduktes im Laufe von etwa 30 Minuten unter Durchleiten von Stickstoff von oben auf den Katalysator getropft und die entweichenden Dämpfe in mit Eis und Kohlendioxyd-Äther gekühlten Vorlagen aufgefangen. Das bei etwa 110^0 (16 mm) siedende Acetyl-cyclo-octen (III) erwies sich jetzt als halogenfrei. Es wurde direkt der katalytischen Hydrierung in

¹⁾ Helv. **14**, 1151 (1931).

²⁾ C. r. **150**, 707 (1910).

³⁾ Vgl. z. B. das D.R.P. 255519 (1913) der B.A.S.F.

Essigesterlösung in Gegenwart von Platinschwarz unterzogen, wobei bei schwachem Erwärmen nur langsam etwas über 1 Mol Wasserstoff aufgenommen wurde. Das Reduktionsprodukt wurde mit alkoholischer Semicarbazidlösung behandelt, wobei sich rasch ein Semicarbazon abscheidet, das nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 180—181° schmolz und sich nach der Analyse als das Semicarbazon des Acetyl-cyclo-octans erwies.

4,056 mg Subst. gaben 9,28 mg CO₂ und 3,59 mg H₂O

C ₁₁ H ₂₁ ON ₃	Ber. C 62,50	H 10,02%
	Gef. „ 62,40	„ 9,89%

Aus der Mutterlauge des rohen Semicarbazons konnte nach dem Verdunsten des Alkohols mit Petroläther ein Öl ausgezogen werden, das bei etwa 110° (13 mm) sott und wohl aus dem Cyclo-octyl-methyl-carbinol bestand. Bei der Oxydation mit Chromsäure in wässriger Lösung konnte daraus kein Acetyl-cyclo-octan gewonnen werden, es waren vielmehr saure Oxydationsprodukte entstanden.

Herstellung des Glycidesters IV aus Cyclo-octanon.

Zu einem Gemisch von 20 g Cyclo-octanon und 21 g Chloressigester fügte man unter Kühlung mit Eis-Kochsalz allmählich 13 g frisch hergestelltes Natriumäthylat. Das Reaktionsgemisch schüttelte man über Nacht auf einer Schüttelmaschine und erhitze es dann noch etwa 5 Stunden am kochenden Wasserbade. Nach dem Behandeln mit Eiswasser wurden die neutralen Anteile destilliert. Neben 12 g unverändertem Cyclo-octanon erhielt man nach zweimaliger Fraktionierung 8,5 g des bei 125° (2,5 mm) ziemlich scharf siedenden Glycidesters.

3,315 mg Subst. gaben 8,22 mg CO₂ und 2,825 mg H₂O

C ₁₂ H ₂₀ O ₃	Ber. C 67,83	H 9,50%
	Gef. „ 67,63	„ 9,54%

$d_4^{20} = 1,051$, $n_D^{20} = 1,4743$, M_D Ber. für C₁₂H₂₀O₃ = 56,52, Gef. = 56,76

Im berechneten Wert sind Äther- und Estersauerstoff eingesetzt. Die sich so ergebende EM_D = + 0,24 ist wohl durch den Dreiring verursacht.

Cyclo-octyl-formaldehyd (V).

7 g des oben gewonnenen Glycidesters IV wurden mit einer Lösung von 3 g Kaliumhydroxyd in 75 cm³ Alkohol 1½ Stunden gekocht und nach dem Verdampfen des grössten Teils des Alkohols mit Wasser versetzt und auf saure und neutrale Bestandteile aufgearbeitet. Bei zweimaliger Destillation der sauren Produkte im Vakuum erhielt man 2,5 g des bei 76—78° (16 mm) siedenden Cyclo-octyl-formaldehyds, der einen Bittermandelgeruch zeigt. Das Semicarbazon desselben schmilzt unscharf bei etwa 140°.

3,310 mg Subst. gaben 7,37 mg CO₂ und 2,82 mg H₂O

C ₁₀ H ₁₈ ON ₃	Ber. C 60,86	H 9,71%
	Gef. „ 60,73	„ 9,53%

Zur Bestimmung der Konstanten wurde der Aldehyd mit Soda-
lösung geschüttelt und dann frisch destilliert. Während den Be-
stimmungen wurde die Luft durch Kohlendioxyd verdrängt.

$$d_4^{20} = 0,9541, \quad n_D^{19,6} = 1,4708, 1,4738, 1,4788, 1,4795, 1,4812, 1,4836,$$

daraus ber. $n_D^{20} = 1,4736$, M_D Ber. für $C_9H_{16}O = 41,57$, Gef. (bei 20°) = 41,25,

$$EM_D = -0,32, \quad E\Sigma_D = -0,23.$$

Cyclo-octyl-essigsäure.

43 g Cyclo-octanon und 70 g Bromessigester, in 50 cm³ Benzol
gelöst, wurden mit 30 g Zinkspänen umgesetzt. Nachdem die von
selbst verlaufende Umsetzung nachgelassen hatte, wurde noch vier
Stunden am kochenden Wasserbade erhitzt. Die erhaltenen 71 g
neutraler Umsetzungsprodukte wurden mit 100 g Phosphortribromid
in 75 cm³ Benzol 24 Stunden stehen gelassen und dann durch
längeres Schütteln mit Eis aufgearbeitet. Das neutrale Produkt
wurde durch Kochen mit einer Lösung von 30 g Kaliumhydroxyd
in 100 cm³ Alkohol verseift. Nach der Entfernung des Alkohols
und unveränderten Cyclo-octanons durch Destillation mit Wasser-
dampf erhielt man bei der Destillation der sauren Umsetzungspro-
dukte 26 g Cyclo-octenyl-essigsäure (VI) vom Sdp. 135—137°
(1,2 mm) bzw. 117—120° (0,25 mm). Bei der Ozonisation derselben
wurde höchstens eine Spur Cyclo-octanon erhalten.

Die Cyclo-octenyl-essigsäure wurde in Eisessiglösung in Gegen-
wart von Platinoxid nach *Adams* hydriert. Der Siedepunkt der
erhaltenen Cyclo-octyl-essigsäure lag bei 130° (1 mm). Die ölige
Substanz krystallisierte weder beim Abkühlen mit Eis-Kochsalz noch
bei langem Stehen.

4,041 mg Subst. gaben 10,40 mg CO₂ und 3,90 mg H₂O

$C_{10}H_{18}O_2$ Ber. C 70,53 H 10,66%

Gef. „ 70,20 „ 10,80%

$$d_4^{17,5} = 1,0245, \text{ daraus ber. } d_4^{20} = 1,0225,$$

$$n_{He}^{17,5} = 1,4801, 1,4831, 1,4882, 1,4889, 1,4908, 1,4932, \text{ daraus ber.}$$

$$n_D^{20} = 1,4820, M_D \text{ Ber. für } C_{10}H_{18}O_2 = 47,72, \text{ Gef. (bei } 20^\circ) = 47,41, EM_D = -0,31,$$

$$E\Sigma_D = -0,18.$$

Äthylester. Durch 8-stündiges Kochen mit der 5-fachen
Menge 30-proz. alkoholischer Schwefelsäure wurde der Ester fast
quantitativ erhalten. Der Siedepunkt des intensiv riechenden Öls
liegt bei 119—126° (14 mm). Von der bei 121° siedenden Mittel-
fraktion wurden die Konstanten bestimmt:

$$d_4^{16} = 0,9634, \text{ daraus ber. } d_4^{20} = 0,9602$$

$$n_{\text{He}}^{15,7} = 1,4610, 1,4638, 1,4686, 1,4692, 1,4709, 1,4731, \text{ daraus ber.}$$

$$n_D^{20} = 1,4620, M_D \text{ Ber. für } C_{12}H_{22}O_2 = 56,95, \text{ Gef. (bei } 15,7^\circ) = 56,73, EM_D = -0,22,$$

$$E \Sigma_D = -0,11$$

β-Cyclo-octyl-äthylalkohol (VII).

(Mitarbeitet von M. Hürbin).

20 g des Cyclo-octyl-essigesters wurden mit 60 g Natrium und der nötigen Menge absoluten Alkohols nach *Bouveault* reduziert. Nach dem Abblasen des Äthylalkohols mit Wasserdampf wurde der Rückstand mit Äther ausgezogen. Der erhaltene *β*-Cyclo-octyl-äthylalkohol siedet als dickflüssiges Öl bei 135—137° (25 mm). Der Geruch ist ziemlich schwach und wenig charakteristisch. Da die Analysenwerte des so gewonnenen Präparates nicht ganz stimmten, wurde es mit Phtalsäure-anhydrid mehrere Stunden auf 130° erhitzt und das aus der Phtalestersäure in üblicher Weise regenerierte Präparat nochmals destilliert. Der Siedepunkt lag jetzt bei 125—127° (12 mm).

3,362 mg Subst. gaben 9,48 mg CO₂ und 3,80 mg H₂O

C₁₀H₂₀O Ber. C 76,9 H 12,8 %

Gef. „ 76,90 „ 12,65%

$$d_4^{21} = 0,9457, n_D^{21} = 1,4818, M_D \text{ Ber. für } C_{10}H_{20}O = 47,70, \text{ Gef.} = 47,03,$$

$$EM_D = -0,67, E \Sigma_D = -0,43.$$

Ein anderes Präparat des *β*-Cyclo-octyl-äthylalkohols wurde hergestellt durch direkte *Bouveault*'sche Reduktion des Äthylesters der Cyclo-octenyl-essigsäure, deren Gewinnung im vorigen Abschnitt beschrieben ist. Dabei entstand aber zunächst ein Gemisch des ungesättigten und gesättigten Alkohols, das durch katalytische Hydrierung in den reinen *β*-Cyclo-octyl-äthylalkohol übergang. Sdp. 140—141° (30 mm). Die Daten waren genau dieselben wie beim oben beschriebenen Präparat.

Derivate des Cyclo-pentadecans.

Reduktion von Cyclo-pentadecanon.

5 g des Ketons wurden mit 10 g Natrium und der nötigen Menge absoluten Alkohols reduziert. Nach dem Verjagen des Alkohols durch Wasserdampf wurde mit Äther ausgezogen und nach dem Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum destilliert. Dabei geht ein Teil bei 175—180° (11 mm) über, der sofort erstarrt, und der aus dem schon von *Ruzicka* und *Schinz*¹⁾ hergestellten Cyclo-pentadecanol besteht. Der Destillationsrückstand wurde unter Erwärmen in Benzol gelöst. Beim Erkalten scheidet sich das Pinakon in gut ausgebildeten, bei 146—147° schmelzenden Krystallen ab.

3,738 mg Subst. gaben 10,92 mg CO₂ und 4,37 mg H₂O

C₃₀H₅₈O₂ Ber. C 79,92 H 12,98%

Gef. „ 79,67 „ 13,08%

¹⁾ Helv. **13**, 1172 (1930).

Auch bei der Reduktion von 5 g Cyclo-pentadecanon in 100 cm³ Äther durch 10 g Natrium, das unter Rühren und Zutropfen von Wasser in Lösung gebracht wurde, erhielt man in der Hauptsache Cyclo-pentadecanol und daneben auch eine kleine Menge des Pinakons.

Di-cyclo-pentadecenyl.

Das Pinakon blieb bei mehrstündigem Kochen mit 50-proz. Oxalsäurelösung unverändert. Es wurden daher 5 g desselben in wenig Toluol heiss gelöst und dann mit einer Mischung von 20 cm³ konz. Schwefelsäure und 60 cm³ Wasser zuerst 1 Stunde auf 110° und dann noch 2 Stunden auf 140° erhitzt. Das mit Sodalösung gewaschene Umsetzungsprodukt zeigt keine Neigung zum Krystallisieren. Es siedet bei 265—270° (1,3 mm) als sehr zähflüssige Masse (= 4,7 g), ist gegen Brom ungesättigt und krystallisierte auch nicht bei monatelangem Stehen. Das Produkt enthielt noch 2% Sauerstoff.

Di-cyclo-pentadecyl.

Beim Hydrieren des Di-cyclo-pentadecenyls in Eisessiglösung in Gegenwart von Platinoxid werden 2 Mol Wasserstoff aufgenommen. Das Hydrierungsprodukt ist gegen Brom und Tetranitromethan gesättigt. Es erstarrt vollständig und lieferte beim Umkrystallisieren aus Essigester und Alkohol glänzende Nadelchen vom Smp. 44°.

$$d_4^{19,8} = 0,9105 \text{ (unterkühlt), } d_4^{88,6} = 0,8728, \text{ daraus ber. } D d/1^\circ = 0,00055,$$

$$d_4^{20} = 0,9104 \text{ und } d_4^{100} = 0,866$$

$$n_{\text{He}}^{20,0} = 1,4873, 1,5003, 1,5053, 1,5060, 1,5078, 1,5101$$

$$n_{\text{He}}^{100} = 1,4720, 1,4749, 1,4796, 1,4803, 1,4819, 1,4842$$

$$\text{daraus ber. } D n/1^\circ = 0,00032, n_D^{20} = 1,5002, n_D^{100} = 1,4748$$

$$M_D \text{ Ber. für } C_{30}H_{58} = 136,34, \text{ Gef. (bei } 20^\circ) = 135,26, EM_D = -1,08, E\Sigma_D = -0,26.$$

Cyclo-pentadecen.

8,5 g Cyclo-pentadecanol wurden mit 0,2 g Naphtalin-β-sulfosäure 1½ Stunden im Kohlendioxydstrom auf 150—200° und dann nach Zusatz von weiteren 0,2 g der Sulfosäure noch 1 Stunde auf 210° erhitzt. Da sich bei der Aufarbeitung noch unverändertes Cyclo-pentadecanol bemerkbar machte, wurde nochmals 2 Stunden mit der Sulfosäure auf 210° erhitzt. Das mit Sodalösung behandelte Umsetzungsprodukt wurde über Natrium destilliert, wobei es von 122—123° (1,2 mm) als bald erstarrende Flüssigkeit übergeht. Der Schmelzpunkt liegt bei 36—37°. Von einer Mittelfraktion wurden die Daten bestimmt.

$d_4^{66,5} = 0,8429$, $d_4^{68,5} = 0,8416$, daraus ber. mittels $D d/1^0 = 0,00063$

$d_4^{20} = 0,872$, $d_4^{52,4} = 0,8518$ und $d_4^{69} = 0,8412$

$n_{He}^{52,4} = 1,4682$, $1,4713$, $1,4765$, —, $1,4791$, $1,4816$

$n_{He}^{69} = 1,4620$, $1,4651$, $1,4703$, $1,4710$, $1,4728$, $1,4753$

daraus ber. $D n/1^0 = 0,00037$ und $n_D^{20} = 1,4832$, M_D Ber. für $C_{15}H_{28}$ $[\bar{I}]^- = 68,80$,

Gef. (bei 69^0) = $68,44$, $EM_D = -0,36$, $E \Sigma_D = -0,17$.

Nach der Formel von *Cauchy*¹⁾ wurde ferner berechnet:

$n_{H\alpha}^{69} = 1,4624$, $n_{H\beta}^{69} = 1,4716$, $n_{H\gamma}^{69} = 1,4769$,

$M_{H\beta} - M_{H\alpha}$ Gef. = $1,16$, Ber. für $C_{15}H_{28}$ $[\bar{I}]^- = 1,16$

Die Molekulardispersion zeigt also keine Abweichung vom berechneten Wert.

Synthese des Tricosan-8,16-dions (XV).

(Bearbeitet von G. A. van Klinkenberg)

Gewinnung der Ausgangsstoffe.

Azelainsäure-chlorid. Die Umsetzung der Azelainsäure mit Thionylchlorid wurde in Ligroinlösung bei 40^0 durchgeführt. Nach dem Absaugen der flüchtigen Anteile im Vakuum erhielt man das Chlorid als bei 140^0 (0,4 mm) siedende Flüssigkeit.

n-Heptyl-jodid. Durch Reduktion von Önanthol mit Zink und Eisessig bereiteter Essigsäure-heptylester wurde verseift und aus dem erhaltenen Heptylalkohol bei $120-130^0$ mittels gasförmigem Chlorwasserstoff das Chlorid bereitet, das mit Natriumjodid in Aceton zum Jodid umgesetzt wurde. Sdp. des letzteren 85^0 (15 mm) und $d_4^{17} = 1,385$.

Bereitung des Diketons.

Das aus 16 g feinen Zinkspänen und 1,8 g Kupferpulver bereitete Zinkkupfer wurde nach E. E. Blaise²⁾ mit 24 g n-Heptyljodid, 7 g Essigester und 14 g Toluol bei $100-115^0$ umgesetzt. Die Reaktion wurde durch ein Körnchen Jod eingeleitet und war in vier Stunden beendet. Es wurde vom unangegriffenen Metall abgossen, mit etwas Toluol nachgewaschen und zu dem Gemisch unter Eiskühlung eine Lösung von 10 g Azelainsäure-chlorid in 8 cm³ Toluol zutropfen lassen. Man liess dann noch etwa 1 Stunde bei Zimmertemperatur bis zum Verschwinden des Geruchs des Säurechlorids stehen. Das erhaltene Umsetzungsprodukt war fest und wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei $88-89^0$.

0,1977 g Subst. gaben 0,5689 g CO₂ und 0,2225 g H₂O

C₂₃H₄₄O₂ Ber. C 78,34 H 12,57%

Gef. „ 78,47 „ 12,59%

¹⁾ Siehe Helv. **13**, 1184 (1931).

²⁾ Bl. [4] **9**, 1ff. (1911).

Die Mischprobe mit dem bei 75—76° schmelzenden, früher¹⁾ beim Erhitzen des azelainsauren Thoriums erhaltenen unreinen Präparat schmilzt bei etwa 84—86°.

Das aus dem synthetischen Diketon hergestellte Disemicarbazon schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 141 bis 142° und gibt mit dem bei 128—130° schmelzenden unreinen Disemicarbazon des aus azelainsaurem Thorium erhaltenen Diketons einen Mischschmelzpunkt von 133—136°.

0,1085 g Subst. gaben 0,2557 g CO₂ und 0,1025 g H₂O
 0,3200 g Subst. gaben 50,13 cm³ N₂ (15,5°, 746 mm)
 C₂₅H₅₀O₂N₆ Ber. C 64,31 H 10,80 N 18,01%
 Gef. „ 64,27 „ 10,57 „ 18,20%

Derivate des Cyclo-triakontans,

Cyclo-triakontan-1,16-diol (VIII).

3 g Cyclo-triakontan-1,16-dion wurden in 100 cm³ absolutem Alkohol gelöst und in der Kälte mit 8 g Natrium versetzt. Nachdem die Umsetzung nachgelassen hatte, erwärmte man bis zur Auflösung des Natriums am kochenden Wasserbade. Nach dem Abdestillieren des Alkohols mit Wasserdampf und Erkalten der Lösung erstarrt das Reduktionsprodukt vollständig. Dessen Siedepunkt liegt bei 260—270° (1 mm) und der Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 96—98°.

3,717 mg Subst. gaben 10,825 mg CO₂ und 4,39 mg H₂O
 C₃₀H₆₀O₂ Ber. C 79,56 H 13,34%
 Gef. „ 79,43 „ 13,22%

Cyclo-triakonten-(1)-ol-(16) (IX).

0,6 g Cyclo-triakontan-1,16-diol wurden mit 1,7 g geschmolzenem und fein gepulvertem Kaliumbisulfat 2 Stunden im Ölbad auf 180° erhitzt. Das mit Äther ausgezogene Reaktionsprodukt sott bei etwa 270° (0,3 mm) und schmolz nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 68—69°. Weiteres Umlösen änderte den Schmelzpunkt nicht.

4,245 mg Subst. gaben 12,90 mg CO₂ und 5,08 mg H₂O
 C₃₀H₅₈O Ber. C 82,86 H 13,45%
 Gef. „ 82,88 „ 13,39%

Cyclo-triakontan-1,16 (oder 1,15)-dien (X oder XI).

5,5 g Cyclo-triakontan-diol wurden $\frac{3}{4}$ Stunde mit 0,1 g Naph-talin-β-sulfosäure auf 200—210° erhitzt, wobei die für 2 Mol berechnete Menge Wasser abgespalten wurde. Nach weiterem $\frac{1}{4}$ -stündigem Erhitzen werden keine flüchtigen Produkte mehr beobachtet. Das in Äther aufgenommene und mit Lauge gewaschene Produkt

¹⁾ Helv. 11, 501 (1928).

wurde über Natrium destilliert; es sott bei 240° (0,4 mm) und schmolz bei 50—52°.

3,877 mg Subst. gaben 12,26 mg CO₂ und 4,73 mg H₂O

C₃₀H₅₈ Ber. C 86,44 H 13,55%
Gef. „ 86,25 „ 13,65%

d₄⁸⁰ = 0,8218,

n_{He}⁷⁴ = 1,4584, 1,4615, 1,4667, 1,4674, —, 1,4718

n_{He}¹⁰³ = 1,4488, 1,4519, 1,4570, 1,4577, —, 1,4619

daraus ber. Dn/1° = 0,00034, und n_D⁸⁰ = 1,4564, 1,4595, 1,4647, 1,4654, —, 1,4698,

M_D Ber. für C₃₀H₅₈ | \bar{z} = 137,61, Gef. (bei 80°) = 138,66, EM_D = + 1,05,

E Σ_D = + 0,25.

Hydrierung. In Gegenwart von Platinoxid-Katalysator nimmt der Kohlenwasserstoff bei schwachem Erwärmen der Eisessiglösung rasch 2 Mol Wasserstoff auf. Durch Umkrystallisieren aus Essigester erhielt man das Cyclo-triakontan vom Smp. 55°, das mit dem aus Cyclo-triakontan-dion durch Reduktion nach *Clemmensen* hergestellten Präparat¹⁾ gemischt keine Depression des Schmelzpunktes zeigt.

1,16-Dimethyl-cyclotriakontan-1,16 (oder 1,15)-dien.

Wegen der Schwerlöslichkeit des Cyclo-triakontan-dions in Äther wurde die Umsetzung in Isoamyläther ausgeführt. Zu einer *Grignard*-schen Lösung, bereitet aus 7 g Methyljodid, 1 g Magnesium und 25 cm³ Isoamyläther, wurde eine noch warme Lösung von 5 g Cyclo-triakontan-dion zutropft. Nach 24-stündigem Stehen wurde das Reaktionsgemisch noch 2 Stunden am Wasserbade erwärmt und dann durch Zusatz von Eis und Salzsäure aufgearbeitet. Das Ungelöste wurde abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei etwa 115°. Es wurde nicht untersucht, ob hier das Dimethyl-diol XII oder ein partielles Wasserabspaltungsprodukt vorliegt, sondern das Wasser sofort vollständig abgespalten. Dazu wurden 2,5 g des Reaktionsprodukts 2½ Stunden mit 95-proz. Ameisensäure am kochenden Wasserbade erhitzt. Das Umsetzungsprodukt sott bei etwa 280° (0,3 mm) und schmolz nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol unscharf bei 59°. Um vielleicht vorhandene, nicht vollständig umgesetzte Ketogruppen enthaltende Anteile zu entfernen, wurde das Gemisch 3 Tage mit alkoholischer Semicarbazid-acetatlösung geschüttelt, wobei man von Zeit zu Zeit auf etwa 70° erwärmte. Nach dem Verdunsten des Alkohols zog man mit kochendem Petroläther aus. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol konnte kein sauerstoffreies Produkt erhalten werden. Es

¹⁾ Helv. 13, 1182 (1930).

wurde daher über Natrium destilliert, wobei der Siedepunkt bei etwa 250° (1 mm) lag. Der Schmelzpunkt war nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 64—65°.

3,470 mg Subst. gaben 11,01 mg CO₂ und 4,18 mg H₂O

C₃₂H₆₀ Ber. C 86,39 H 13,61%

Gef. „ 86,53 „ 13,48%

$d_4^{80} = 0,8302$, $n_{He}^{74,2} = 1,4626, 1,4661, 1,4713, 1,4721, -, 1,4762$,

daraus ber. mit $D n/1^\circ = 0,00034$ $n_D^{80} = 1,4641$

M_D Ber. für C₃₂H₆₀ $\sqrt{2} = 146,84$, Gef. (bei 80°) = 147,77,

$EM_D = + 0,93$, $E\Sigma_D = + 0,21$.

1,16-Dimethyl-cyclotriakontan.

Das 1,16-Dimethyl-cyclo-triakontan-dien wurde in Essigester in Gegenwart von Platinschwarz hydriert, wobei in kurzer Zeit 2 Mol Wasserstoff aufgenommen waren. Die Lösung erwies sich danach gegen Tetranitromethan als gesättigt. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol und Essigester lag der Schmelzpunkt bei 52°.

$d_4^{80,3} = 0,808$, daraus ber. mit $D d/1^\circ = 0,0006$ $d_4^{80} = 0,813$

$n_{He}^{72,3} = 1,4497, 1,4525, 1,4570, 1,4577, -, -$,

daraus ber. mit $D n/1^\circ = 0,00035$ $n_D^{80} = 1,4498$

M_D Ber. für C₃₂H₆₄ = 147,78, Gef. (bei 80°) = 148,20, $EM_D = + 0,42$,

$E\Sigma_D = + 0,09$.

Cyclo-triakontan-1,16-diol-1,16-di-essigester (XIII).

2 g mit Jod aktiviertes Zink wurden mit einer Lösung von 4,5 g Cyclo-triakontan-dion und 3,5 g Bromessigester 6 Stunden am Wasserbade gekocht, wonach fast das ganze Zink gelöst war. Nach dem Aufarbeiten wurde der in Äther unlösliche Anteil des Reaktionsgemisches aus Alkohol umkrystallisiert. Die Analyse des nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 117—118° schmelzenden Produkts stimmt auf das erwartete Kondensationsprodukt.

3,942 mg Subst. gaben 10,55 mg CO₂ und 4,08 mg H₂O

C₃₈H₇₂O₆ Ber. C 73,01 H 11,60%

Gef. „ 73,00 „ 11,58%

Bei der Wasserabspaltung konnte daraus bisher kein einheitliches Produkt erhalten werden.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. M. Furter ausgeführt.

Organisch-chemische Laboratorien der Universität Utrecht und der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

**Polyterpene und Polyterpenoide LXII¹⁾.
Die Konstitution des Cyclo-isoprenmyrcens**

von L. Ruzicka und W. Bosh.

(2. XI. 31.)

Semmler und *Jonas*²⁾ erhielten beim Erhitzen eines Gemisches von Myrcen und Isopren im geschlossenen Rohr auf 225° neben den dimeren Polymerisationsprodukten beider, also Dipenten und α -Camphoren, sowie Polymyrcen ein durch Zusammenlagerung der beiden Komponenten gebildetes Sesquiterpen, das Cyclo-isoprenmyrcen. Der durch fraktionierte Destillation gereinigte Kohlenwasserstoff zeigte $d_4^{18} = 0,8685$ und gab ein bei 83° schmelzendes Trichlorhydrat, das mit dem bei 79—80° schmelzenden Bisabolen-trichlorhydrat gemischt eine Schmelzpunktsdepression erleidet.

Über die Konstitution des Cyclo-isoprenmyrcens besitzt man weiter keine Anhaltspunkte. Wir haben daher den aus dem kristallisierten Trichlorhydrat regenerierten Kohlenwasserstoff, dessen $d_4^{19} = 0,8817$ ist, durch Erhitzen mit Ameisensäure cyclisiert. Es entstand dabei ein nach der Molekular-Refraktion bicyclischer Kohlenwasserstoff, dessen d_4^{21} bei 0,9136 lag, also nur wenig tiefer als bei den in der Natur vorkommenden bicyclischen Sesquiterpenen vom hydrierten Naphtalintypus. Die Dehydrierung des Bicyclo-isoprenmyrcens lieferte uns Eudalin, wodurch das Kohlenstoffgerüst des Cyclo-isoprenmyrcens wie auch des Bicyclo-produkts eindeutig bestimmt ist.

Es bestehen nämlich theoretisch vier³⁾ Möglichkeiten einer gegenseitigen Anlagerung von Isopren und Myrcen: zwei für die Entstehung eines para- und zwei für die eines meta-Derivats (vgl. die beistehenden Gleichungen 1—4). Von den so abgeleiteten 4 monocyclischen Kohlenwasserstoffen könnten durch Cyclisierung verschiedene hydrierte Naphtalin-Kohlenwasserstoffe⁴⁾ entstehen, von denen nur ein einziger bei der Dehydrierung Eudalin liefern kann. Dem Cyclo-isoprenmyrcen kommt danach die Formel I und dem Bicyclo-isoprenmyrcen die Formel II zu⁴⁾. Es wird also wie bei der Bildung des Dipentens aus Isopren Bildung eines para-Derivates bevorzugt, wodurch auch unsere Annahme über die Konstitution des α -Camphorens⁵⁾ eine indirekte Stütze erhält.

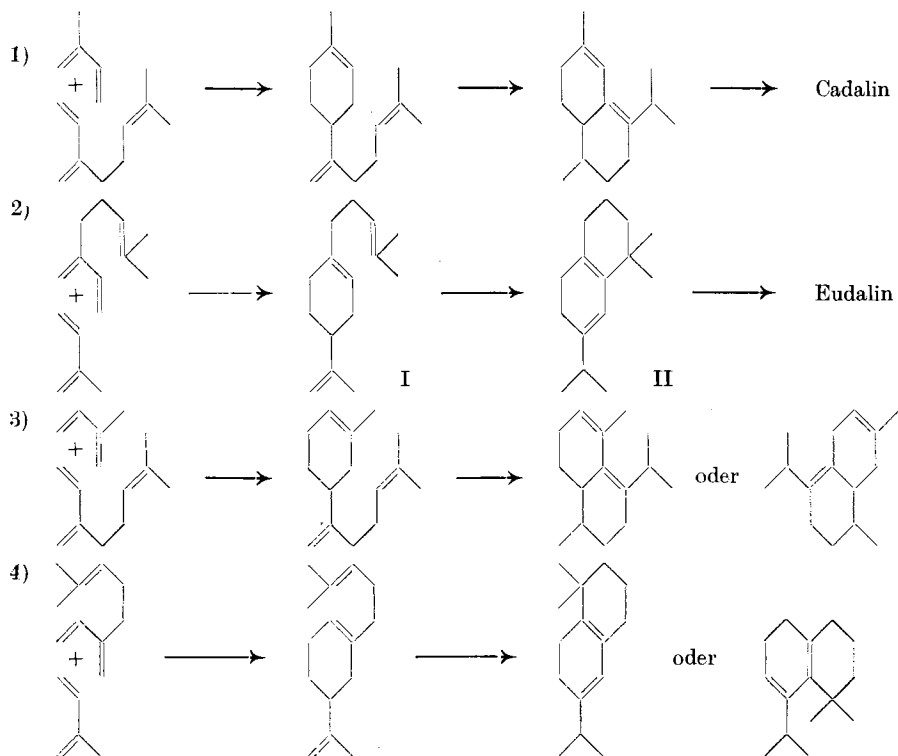
¹⁾ LXI. Mitt. Helv. **14**, 1178 (1931).

²⁾ B. **46**, 1566 (1913).

³⁾ Wenn man nur die Anlagerung an die $\text{CH}_2=\text{CH}$ -Gruppen berücksichtigt.

⁴⁾ Bei den cyclischen Kohlenwasserstoffen der Gleichungen 1—4 herrscht natürlich Unsicherheit bezüglich der Lage einzelner Doppelbindungen.

⁵⁾ Helv. **7**, 271 (1924).



Experimenteller Teil.

Herstellung von Cyclo-isoprenmyrcen.

Das angewandte Myrcen wurde durch fraktionierte Destillation aus Bay-öl gewonnen und das Isopren durch Überhitzen von Limonendämpfen mit einem glühenden Platindraht nach *Harries*.

Das Gemisch von 190 g Myrcen und 105 g Isopren wurde in Portionen von 20 g in Bombenröhren nach den Angaben von *Semmler* und *Jonas* 3 1/2 Stunden auf 225° erhitzt. Zur Vorsorge wurde die Luft durch Kohlendioxyd verdrängt. Das dickflüssige farblose Reaktionsprodukt löst sich fast vollständig in Äther. Die fraktionierte Destillation ergab folgende Anteile:

1) 70—75° (12 mm), 90 g; 2) 130—190° (12 mm), 65 g; 3) 145—150° (0,1 mm), 35 g.

Im Destillationsrückstand blieben etwa 80 g. Die das Cyclo-isoprenmyrcen enthaltende Fraktion 2 gab bei nochmaligem sorgfältigen Fraktionieren 50 g vom Sdp. 130—134° (12 mm), woraus das Chlorhydrat bereitet wurde. Der Kohlenwasserstoff wurde dazu in 600 cm³ absolutem Äther gelöst und unter Eiskühlung mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt. Nach zweitägigem Stehen bei 0° wurde im Vakuum eingedunstet und nach einigem Stehen die

halbfeste Masse durch wiederholtes Aufstreichen auf Tonplatten von den flüssigen Anteilen befreit. Letztere wurden durch Extrahieren der Tonscherben mit Äther wiedergewonnen. Die festen Anteile gaben nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol 9,4 g Trichlorhydrat des Cyclo-isoprenmyrcens vom Smp. 81°.

Das erhaltene Trichlorhydrat wurde mit 35 g wasserfreiem Natriumacetat und 120 g Eisessig 24 Stunden am Rückfluss gekocht. Das erhaltene Reaktionsprodukt erwies sich als chlorfrei und wurde einmal über Natrium destilliert. Der Siedepunkt lag bei 136—139° (14 mm).

$$d_4^{19} = 0,8817, n_D^{19} = 1,4993, M_D \text{ Ber. für } C_{15}H_{24} \overline{3} = 67,87, \text{ Gef.} = 67,97$$

Bicyclo-isoprenmyrcen.

Die bei obiger Verarbeitung erhaltenen 4,5 g des aus dem Trichlorhydrat regenerierten Cyclo-isoprenmyrcens wurden mit 10 cm³ 85-proz. Ameisensäure 10 Stunden unter häufigem Umschütteln am kochenden Wasserbade erhitzt. Nach der Aufarbeitung und Destillation erhielt man 3,4 g eines bei 132—136° (13 mm) siedenden Kohlenwasserstoffs, $d_4^{20} = 0,9005$. Nach noch zweistündigem Kochen desselben im Ölbad von 120° wurden 3 g des Bicyclo-produkts vom Sdp. 130—134° (13 mm) und folgenden Daten erhalten:

$$d_4^{21} = 0,9136, n_D^{21} = 1,5051, M_D \text{ Ber. für } C_{15}H_{24} | 2 = 66,14, \text{ Gef.} = 66,31$$

Dehydrierung. Die 3 g Kohlenwasserstoff wurden mit 3 g Selen nach *Diels* 50 Stunden in einem Metallbade von 320° erhitzt. Bei der Destillation (unter 12 mm) des Dehydrierungsproduktes wurden folgende Fraktionen abgetrennt:

$$1) 117-135^\circ, 0,5 \text{ g}; \quad 2) 135-145^\circ, 0,5 \text{ g}$$

Aus beiden Anteilen wurden Pikrate bereitet, die sich als identisch erwiesen. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol lag der Schmelzpunkt bei 90—91°. Bei der Mischprobe mit Eudalinpikrat trat keine Depression des Schmelzpunktes auf.

$$\begin{array}{l} 4,138 \text{ mg Subst. gaben } 8,77 \text{ mg CO}_2 \text{ und } 1,82 \text{ mg H}_2\text{O} \\ C_{20}H_{19}O_7N_3 \quad \text{Ber. C } 58,09 \quad \text{H } 4,62\% \\ \text{Gef. } \text{, } 57,87 \quad \text{, } 4,93\% \end{array}$$

Der aus dem Pikrat regenerierte Kohlenwasserstoff wurde ins Styphnat umgewandelt, das sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol durch Schmelzpunkt und Mischprobe (118—119°) als identisch mit Eudalinstyphnat erwies.

$$\begin{array}{l} 3,860 \text{ mg Subst. gaben } 7,93 \text{ mg CO}_2 \text{ und } 1,70 \text{ mg H}_2\text{O} \\ C_{20}H_{19}O_8N_3 \quad \text{Ber. C } 55,91 \quad \text{H } 4,47\% \\ \text{Gef. } \text{, } 56,03 \quad \text{, } 4,93\% \end{array}$$

Verarbeitung des flüssigen Chlorhydrats.

Das neben dem festen Trichlorhydrat des Cyclo-isoprenmyrcens entstandene amorphe Produkt, das aus den Tonscherben extrahiert wurde, behandelten wir in der oben beschriebenen Weise mit Natriumacetat. Um ein vollständig chlorfreies Produkt zu erhalten, war mehrmalige Wiederholung der Operation nötig. Aus 50 g des rohen Chlorhydrats erhielt man so schliesslich 23 g eines bei 128 bis 132° (13 mm) siedenden Kohlenwasserstoffs mit folgenden Daten:

$$d_4^{19} = 0,8855, n_D^{19} = 1,4978, M_D \text{ Ber. für } C_{15}H_{24} \sqrt{2} = 67,87, \text{ Gef.} = 67,57$$

Dieser monocyclische Kohlenwasserstoff wurde durch zweimaliges mehrstündiges Kochen mit 90-proz. Ameisensäure cyclisiert. Das nach dem Destillieren über Natrium bei 128—132° (17 mm) siedende Öl zeigte die Daten:

$$d_4^{13} = 0,9166, n_D^{13} = 1,5053, M_D \text{ Ber. für } C_{15}H_{24} \sqrt{2} = 66,14, \text{ Gef.} = 66,12$$

Bei der Dehydrierung dieses bicyclischen Sesquiterpens mit Selen konnte aus den von 132—145° (12 mm) siedenden Anteilen wieder Eudalin-pikrat und Styphnat erhalten werden (Schmelzpunkt und Mischprobe). Aus der bei 124—132° (12 mm) siedenden Fraktion des Dehydrierungsprodukts wurde ein bei 118° schmelzendes hellorange gelbes Pikrat und ein gelbes, bei 138° schmelzendes Styphnat erhalten. Beide Präparate waren einigemal aus Alkohol umkrystallisiert. Mit den entsprechenden Derivaten des Cadalins (Smp. 115° bzw. 138°) und des β -Methyl-naphtalins (Smp. 115° bzw. 128°) gemischt wurden Schmelzpunktsdepressionen beobachtet. Die Analysenwerte stimmten nicht genau auf eine bestimmte Formel, am besten noch für Derivate eines Kohlenwasserstoffs $C_{11}H_{10}$. Es scheint aber, dass unreine Produkte vorlagen, die der geringen Menge wegen nicht weiter gereinigt werden konnten.

Die Mikroanalysen führte Herr Dr. *M. Furter* aus.

Organisch-chemisches Laboratorium der Universität Utrecht.

Über p-Dimethylamino-benzal-ketone I.

Zur Kenntnis der auxochromen Gruppen

von H. Rupe, August Collin und Louis Schmiderer.

(26. X. 31.)

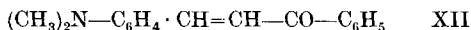
Anlass zu dieser Arbeit gab die Erscheinung, dass das stark gelb gefärbte p-Dimethylamino-benzalaceton I durch verdünnte Mineralsäuren entfärbt wird¹⁾.



Die freie Base ist als solche ein Farbstoff, der tannierte Baumwolle lebhaft gelb anfärbt. Die Salze dagegen sind farblos und haben keinen Farbstoffcharakter, auch gefärbte tannierte Baumwolle wird durch Säuren sofort farblos.

Das Chlorhydrat der Base in fester Form ist zweifellos weiss, ebenso das Perchlorat, nur war es schwer, diese Körper ganz farblos zu erhalten. Das Chlorhydrat wurde meistens rasch grün oder blau, ähnlich das Perchlorat. Es ist möglich, dass hier Oxydation vorliegt.

Das Jodmethylat ist rein weiss und dies alles beweist, dass der Übergang vom dreiwertigen zum fünfwertigen Stickstoff, also die Bildung einer Ammoniumverbindung den Farbcharakter aufhebt. Ganz ähnlich verhält sich das zuerst von *Sachs*²⁾ und *Lewin* und später von *Rupe* und *Porai-Koschitz*³⁾ dargestellte p-Dimethyl-amino-benzal-acetophenon,



ein prächtig orange gefärbter Körper, der als freie Base auf tannierte Baumwolle, ebenso auf Wolle und Seide lebhaft gelbe Färbungen erzeugt. Dafür gibt der Körper aber gewisse Salze, welche rein weiss sind, wie z. B. das Monochlorhydrat⁴⁾. In diesem Aminokörper bewirkt demnach die Überführung von drei- in fünfwertigen Stickstoff Farblosigkeit, ganz im Gegensatz zu den bekannten basischen Farbstoffen der Triphenylmethan-, Auramin-, Safranin-,

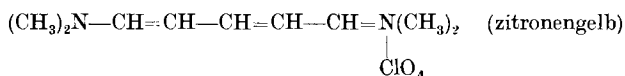
¹⁾ H. Rupe und Siebel, C. 1906, IV, 1324.

²⁾ Sachs und Lewin, B. 35, 3576 (1902).

³⁾ Rupe und Porai-Koschitz, C. 1906, II, 1762.

⁴⁾ Das tiefrote Kondensationsprodukt von p-Dimethylamino-benzaldehyd mit Hippursäure löst sich in Salzsäure von bestimmter Konzentration ganz farblos, ebenso gibt das intensiv rote und fluoreszierende Produkt der Kondensation von p-Dimethylamino-benzaldehyd mit Dehydracetsäure weisse Salze (noch unveröffentlichte Arbeiten (Collin, Pedrini). Das intensiv rote Produkt der Einwirkung von Dimethylamino-benzaldehyd mit Nitromethan gibt ein fast weisses (kaum rötliches) Perchlorat (Collin).

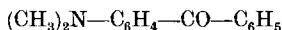
Oxazinreihe usw., welche alle als Salze Farbstoffe sind. Interessant ist auch die Gegenüberstellung dieser Aminoketonfarbstoffe mit den kürzlich von *König* und *Regner*¹⁾ aufgefundenen gefärbten Salzen rein aliphatischer Aminokörper, welche den Charakter richtiger Farbstoffe haben.



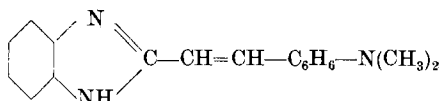
*P. Pfeiffer*²⁾, der bei Gelegenheit seiner schönen Arbeiten über die Halochromie der Aminoketone sich auch mit dem Dimethylamino-benzalaceton beschäftigte, stellte ein ganz gelbes Perchlorat davon dar und ein „fast farbloses“ Chlorhydrat. Es gelang uns, ein ganz farbloses Chlorhydrat davon zu erhalten. Von dem Dichlorhydrat des Tetramethyl-diamino-benzalacetons sagt *Pfeiffer*, dass es „fast farblos“ sei. Er bemerkt hierzu: „Die Anlagerung des HClO₄ an eine Aminogruppe kann keine Farbvertiefung bedingen, eher eine Farberhöhung. Die auxochrome Wirkung der Aminogruppe wird durch die Umwandlung in eine Ammoniumsalzgruppierung aufgehoben. „Allerdings gibt es auch Fälle, wo sie hypsochrom wirken kann.“ Uns scheint, dass die Sache nicht ganz so einfach liegt, dass man hier nicht verallgemeinern darf. Das zeigt schon die Gegenüberstellung unseres Aminoketons mit den Farbsalzen von *König* und *Regner*, ferner sei darauf hingewiesen, dass das Aminoketon



von *Fecht*³⁾ schön gelb gefärbt ist, es löst sich in Mineralsäuren gelb, in alkoholischer Salzsäure tief rot, andererseits ist eine Lösung des p-Dimethylamino-benzophenons in Salzsäure farblos:



Des weiteren ist p-Dimethylamino-benzal-methyl-benzimidazol in Form seiner Salze ein kräftiger Farbstoff⁴⁾, auch als Perchlorat:



Bekanntlich geben die Farbstoffe der Malachitgrün- und Fuchsinreihe mit mehr als einem Äquivalent Säure gelbe oder wenig gefärbte sehr unbeständige Salze, und auch dafür wird häufig zur Erklärung die Aufhebung der auxochromen Gruppe herangezogen.

¹⁾ *König* und *Regner*, B. **63**, 2823 (1930).

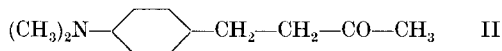
²⁾ *P. Pfeiffer*, A. **441**, 228 (1925).

³⁾ *Fecht*, B. **40**, 3893 (1907).

⁴⁾ Noch nicht veröffentlichte Arbeit des Herrn *Pedriani*.

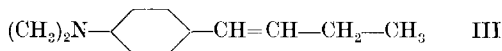
Aber damit steht in einem gewissen Widerspruch, dass p-Aminotriphenylcarbinol als Salz gefärbt und ein Farbstoff ist (nur das Dichlorhydrat ist farblos, salzsaures Carbinolchlorid¹⁾); ferner ist Tetramino-tetraphenylmethan²⁾ ein kräftiger Farbstoff in saurer Lösung. Im Sinne obiger Auffassung müsste er farblos sein. Man sieht also, dass eine ganz besondere Kombination einer auxochromen mit einer chromophoren Gruppe notwendig ist, damit bei der Salz-bildung Farblosigkeit eintritt.

Das Semicarbazon des p-Dimethylamin-benzalacetones ist hellgelb, es genügt also noch — in diesem Falle — die Kombination des dreiwertigen Stickstoffs mit der Doppelbindung, um die Farbe zu erhalten. Ist in unserem Falle der eine Faktor, der die Farblosigkeit bedingt, der Übergang vom dreiwertigen zum fünfwertigen Stickstoff, so bewirkt denselben Effekt die Aufhebung der Doppelbindung, denn p-Dimethylamino-benzylaceton:

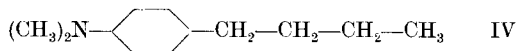


ist vollkommen farblos ebenso wie seine Salze.

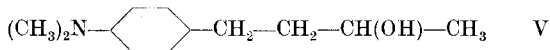
Der Styrolkörper, 1-p-Dimethylamino-phenyl-buten-1:



der schon von *Sachs*³⁾ dargestellt und von uns näher studiert wurde, erscheint farblos, ebenso wie sein Hydrierungsprodukt, das von uns dargestellte 1-p-Dimethylamino-phenyl-butan:



Das Hydrol, das Endprodukt der katalytischen Hydrierung von p-Dimethylamino-benzalaceton, p-Dimethylamino-isopropylal-kohol



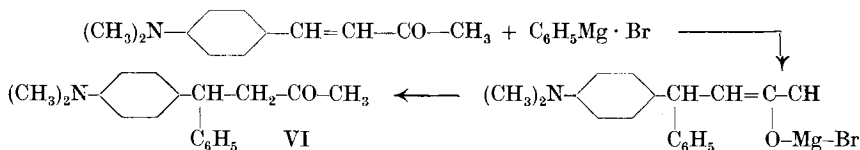
ist ein dickflüssiges farbloses Öl, das nach einiger Zeit eine gelbliche Farbe annimmt. Wie das Dimethyl-benzalacetonderivat lassen sich alle diese ungesättigten Ketone mit Nickel und Wasserstoff sehr leicht und rasch hydrieren.

Bemerkenswert ist auch die Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf Dimethylamino-benzalaceton, weil hier eine glatt verlaufende 1,4-Addition festzustellen ist, denn der neue Körper 1-p-Dimethyl-amino-phenyl-1-phenylbutanon-3 hat eine freie Ketogruppe, er liefert nämlich ein Semicarbazon:

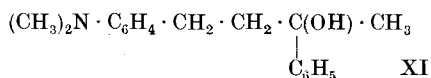
¹⁾ *Baeyer und Villiger*, B. **37**, 597, 2848 (1904).

²⁾ *J. Indian chem. Soc.* **8**, 77 (1931); C. **1931**, II, 558.

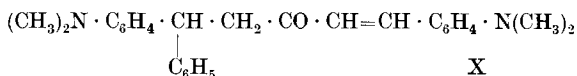
³⁾ *Sachs und Lewin*, B. **35**, 3576 (1902).



Dieses Phenylderivat ist ganz weiss, das war wegen des Verschwindens der chromophoren Gruppe zu erwarten; auch das Semicarbazon ist rein weiss. Wird das oben erwähnte Dimethylaminobenzylacetone II der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid unterworfen, dann entsteht ein tertiärer Alkohol: 1-p-Dimethylamino-phenyl-3-phenylbutanol-3, ein farblos krystallisierender Körper.

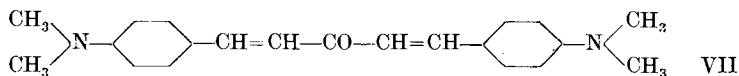


Verbindung VI liefert, mit Dimethylamino-benzaldehyd kondensiert, die Substanz:

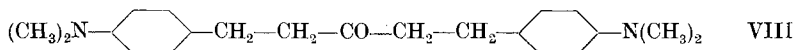


sie entsteht auch aus VII mit Phenylmagnesiumbromid.

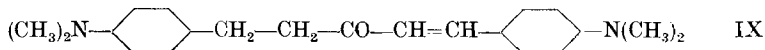
p,p'-Tetramethyldiamino-dibenzalacetone



ist ebenfalls ein intensiv gelb gefärbter Körper, der farblose Salze liefert. Werden hingegen seine beiden Doppelbindungen aufgehoben, so entsteht eine farblose Verbindung

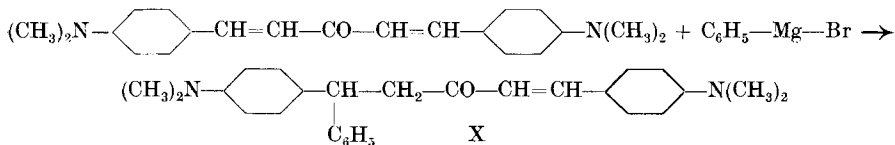


Wird das obenerwähnte p-Dimethylamino-benzylacetone mit p-Dimethylamino-benzaldehyd kondensiert, so erhält man einen rein gelben Körper:



der sich in verdünnter Salzsäure farblos auflöst.

Wird p,p'-Tetramethyldiamino-dibenzalacetone mit Phenylmagnesiumbromid behandelt, so erfolgt auch hier wieder eine 1,4-Addition, doch wird nur eine Hälfte der Moleküle angegriffen (siehe oben):



Auch dieser Körper ist selbstverständlich gelb gefärbt und löst sich in Säuren farblos auf.

Wir sehen also, dass diese stark gefärbten ungesättigten p-Dimethylamino-benzalacetone, die an und für sich Farbstoffe sind, durch folgende Einflüsse in farblose Körper verwandelt werden:

1. Salzbildung an der tertiären Aminogruppe, d. h. Übergang vom dreiwertigen zum fünfwertigen Stickstoff, also Aufhebung der auxochromen Gruppe;
2. Hydrierung der Doppelbindung, wobei die chromophore Gruppe aufgehoben wird. Die chromophore Gruppe besteht hier in der Konjugation —CO—CH=CH— , die CO-Gruppe aber muss in der 3-Stellung zu einem Phenylreste stehen;
3. Verschwinden der Ketogruppe bedingt ebenfalls Farblosigkeit, denn p-Dimethylamino-phenyl-buten-1 III ist farblos.

Oxime.

Rupe und *Siebel*¹⁾ hatten früher ein Oxim des p-Dimethylamino-benzalacetons dargestellt, gelbe Blättchen vom Smp. 168°. Bei der Wiederholung dieser Versuche erhielten wir in der Tat diesen Körper, nur zeigte er keinen deutlichen Schmelzpunkt, er begann bei 162° zu sintern und war bei 168° geschmolzen. Nach öfterem Umkrystallisieren stieg aber der Schmelzpunkt unter Verdunkelung der Farbe auf 185—186,5°. Später konnten wir das niedrig schmelzende Oxim nie mehr beobachten. Stets erhielten wir, einerlei, ob in Gegenwart von Alkali oder von Pyridin gearbeitet wurde, das höher schmelzende Präparat. Mit Ferrichlorid in alkalischer Lösung entsteht mit ihm eine kräftig rote Färbung, es lag also hier nach der Ansicht von *Th. Raikowa*²⁾ eine Umlagerung zu einem Pseudooxim vor. Man vergleiche aber hiezu die neueren Arbeiten von *Auwers* und *Wunderling*³⁾ und *M. Busch*⁴⁾. Versuche, dieses Oxim katalytisch zu hydrieren oder aber eine *Beckmann*'sche Umlagerung damit durchzuführen, verliefen ohne Resultat. Durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure lässt es sich nicht hydrolytisch spalten. Nach der Methode von *Auwers* (Arbeiten in schwach saurer Lösung) entstand ein farbloses Oxim, Smp. 96—97°, welches mit Ferrichlorid keine Rotfärbung ergab. Es liess sich aber durch Kochen mit verdünnter Salzsäure hydrolytisch spalten. Nach *Auwers* und *Seyfried*⁵⁾ läge hier ein Antioxim vor, das erste, höher schmelzende Oxim hätte dann die Konstitution eines Isoxazolins. Ein wei-

¹⁾ l. c.

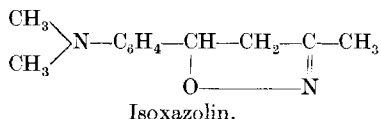
²⁾ *Th. Raikowa*, B. **62**, 1626, 2142 (1929).

³⁾ *v. Auwers* und *Wunderling*, B. **64**, 1806 (1931).

⁴⁾ *M. Busch*, B. **64**, 1816 (1931).

⁵⁾ *v. Auwers* und *Seyfried*, A. **484**, 178 (1930).

teres Eingehen auf die Konstitution dieser Oxime lag nicht in unserer Absicht.



Experimenteller Teil.

p-Dimethylamino-benzalacetone I.

Das Ausgangsmaterial, *p*-Dimethylamino-benzalacetone, wird durch Kondensation von *p*-Dimethylamino-benzaldehyd und Aceton mit Barytwasser dargestellt (100 g Aldehyd, 400 g Aceton, 300 cm³ Wasser und 40 cm³ kalt gesättigtes Barytwasser). Man lässt mehrere Tage unter häufigem Schütteln im Dunkeln stehen, oder besser: man lässt einige Zeit auf der Maschine schütteln, eine im Anfang auftretende leichte Trübung verschwindet auf Zusatz von 150 cm³ Aceton. Zur vollkommenen Reinigung genügt das Umkrystallisieren aus Alkohol nicht, sondern der Körper muss zuerst im Vakuum destilliert werden; Sdp. 195—200° unter 10 mm, dann wird aus 50-proz. Alkohol umkrystallisiert. Blassgelbe Blättchen vom Smp. 136—137°. Färbt tannierte Baumwolle im neutralen Bade lebhaft gelb an. Auf Zusatz von etwas Mineralsäuren zu einer wässrig-alkoholischen Lösung wird diese vollkommen farblos, fügt man dann Wasser dazu, so tritt die ursprüngliche gelbe Farbe durch Hydrolyse wieder auf.

Chlorhydrat: Die Versuche, das feste, farblose Chlorhydrat in reiner Form darzustellen, fielen ergebnislos aus, denn die Lösungen unterliegen zu leicht der Hydrolyse. Wir haben dann so gearbeitet, dass wir die in einem Glasrohr befindliche Base mit einem Strom von ganz trockenem Salzsäuregas behandelten, dabei schlug die Farbe zunächst in Orangerot, dann aber in Stahlblau um, unter Erwärmung verwandelt sich alles in eine zähe Masse. Bei einem andern Versuche wurde Benzol als Lösungsmittel angewendet. 15 g der Base brauchten zur Lösung 400 cm³ absol. Benzol (in Äther ist die Base zu schwer löslich). Diese Lösung wurde in einem mit Rührwerk versehenen Kolben unter Calciumchlorid-Verschluss mit trockenem Salzsäuregas behandelt, dabei schied sich ein bläulich-weißer Niederschlag aus. Er wurde rasch durch ein Glasfilter filtriert, mit absolutem Benzol gewaschen und in einen Exsikkator gebracht. Dabei gab aber das Salz beständig Salzsäure ab und die Farbe schlug nach grün um, bei längerem Evakuieren wird die Salzsäure vollkommen abgegeben und man erhält das Ausgangsmaterial zurück. Es ist wohl möglich, dass die bläuliche Farbe der Salze dadurch entstanden ist, dass sich im Sinne der Untersuchungen von *P. Pfeiffer*¹⁾ noch ein zweites Mol Salzsäure angelagert hat.

Perchlorat: Ganz reine Base wird in einer Reibschale mit wenig Wasser zu einem feinen Brei angeteigt, dann in einem Reagensglas mit soviel 30-proz. Überchlorsäure versetzt, bis fast alles gelöst ist. Nun wird schwach erwärmt. Beim Abkühlen und Reiben mit einem Glasstab scheiden sich rein weisse Krystalle des Perchlorates ab,

¹⁾ A. 441, 228 (1925).

man kann es aus Wasser, dem einige Tropfen Überchlorsäure zugesetzt wurden, umkry-
stallisieren. Der Zersetzungspunkt des ganz trockenen Präparates liegt bei 152,5—156°.

0,2237 g Subst. gaben 0,1163 g AgCl
 $C_{12}H_{16}O_5NCl$ Ber. Cl 12,25 Gef. Cl 12,86%.

Der etwas zu hohe Chlorgehalt rührt natürlich von etwas anhaftender Überchlor-
säure her.

Jodmethylat: 5 g Dimethylamino-benzalaceton, 20 cm³ Me-
thylalkohol und 5 g Methyljodid (berechnet 3,8 g) werden in einem
Einschmelzrohr während einer Stunde im kochenden Wasserbade
erhitzt. Aus der dunkel gefärbten Lösung wird der Methylalkohol
zum Teil abgedampft, der ausgefallene, schwach gelb gefärbte
Körper in möglichst wenig Wasser gelöst, mit Tierkohle gekocht
und zum Auskrystallisieren hingestellt. Nach mehrmaliger Wieder-
holung der Krystallisation, die mit ziemlich grossen Verlusten ver-
bunden ist, da der Körper in Wasser verhältnismässig leicht löslich
ist, erhält man rein weisse, schöne Blättchen, welche unter Zer-
setzung bei 177° schmelzen.

0,1536 g Subst. gaben 5,80 cm³ N₂ (16°, 742 mm)
 0,2113 g Subst. gaben 0,1498 g AgJ
 $C_{13}H_{18}ONJ$ Ber. N 4,23 J 38,34%
 Gef. „ 4,28 „ 38,34%

Semicarbazon: Das Semicarbazon bildet sich, in üblicher
Weise dargestellt, leicht und quantitativ. Aus Alkohol, in dem
es nicht leicht löslich ist, krystallisiert es in hellgelben Krystallen,
sehr feine, verzweigte Nadeln, vom Smp. 207—208°.

0,1482 g Subst. gaben 30,10 cm³ N₂ (15°, 723 mm)
 $C_{13}H_{18}ON_4$ Ber. N 22,81 Gef. N 22,81%

Einwirkung von Hydroxylamin.

1. 9,5 g Dimethylamino-benzalaceton wurden mit 4,4 g (1 ¼ Mol)
Hydroxylamin-chlorhydrat in 150 cm³ Alkohol gelöst, dann neutrali-
sierte man mit verdünnter Natronlauge und liess über Nacht stehen.
Es hatte sich dann ein fester Krystallbrei gebildet, trotzdem wurde
noch eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, dann goss man die
noch warme Lösung in Eiswasser und krystallisierte den ausge-
fallenen und abgesogenen Niederschlag aus Alkohol um. Sehr kleine,
strohgelbe Blättchen (unter dem Mikroskop) vom Smp. 185,5—186,5°.
Wie schon erwähnt, lieferte der Versuch, eine *Beckmann'sche* Um-
lagerung mit diesem Oxim durchzuführen, kein Resultat. Beim
Kochen mit verdünnter Salzsäure trat keine hydrolytische Spaltung
ein. Eine alkoholische Lösung des Oxims gibt mit Ferriehlorid eine
kräftige, rote Färbung.

0,1089 g Subst. gaben 12,90 cm³ N₂ (11°, 742 mm)
 $C_{12}H_{16}ON_2$ Ber. N 13,72 Gef. N 13,72%

2. Beim zweiten Versuche der Oximierung wurde genau nach der Vorschrift von *Auwers* gearbeitet¹⁾. 9,5 g Dimethylamino-benzalacetone und 6,9 g Hydroxylamin-chlorhydrat wurden unter Zusatz von einem Tropfen konz. Salzsäure während 14 Stunden am Rückflusskühler gekocht, dann wurde der Alkohol zum grössten Teil abgedampft, worauf sich gelbe Krystalle ausschieden, die sich beim Zusatz von Wasser lösten. Nun neutralisierte man vorsichtig mit verdünnter Natronlauge, ein graugelber Niederschlag schied sich aus, der aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden konnte. Glänzende, weisse, ziemlich grosse, anscheinend rautenförmige Blättchen vom Smp. 96—97°.

0,1692 g Subst. gaben 0,4384 g CO₂ und 0,1196 g H₂O

0,1671 g Subst. gaben 20,45 cm³ N₂ (13°, 730 mm)

C₁₂H₁₆ON₂ Ber. C 70,54 H 7,90 N 13,72%

Gef. „ 70,66 „ 7,90 „ 13,82%

Ferrichlorid erzeugt in der alkoholischen Lösung keine Rotfärbung.

Spaltungsversuche der nach 1. und 2. erhaltenen Produkte.

Die Versuche wurden parallel durchgeführt, als Blindversuch wurde noch reines p-Dimethylamino-benzalacetone angeschlossen, um eine etwaige Veränderung desselben durch Kochen mit verdünnter Salzsäure feststellen zu können.

	Versuch I	Versuch II	Versuch III
je 1 g	Gelbes Oxim vom Smp. 185—186°	Farbloses Oxim Smp. 96—97°	p-Dimethylamino-benzalacetone, Smp. 136°
Mit 10 cm ³ 2-n. Salzsäure entsteht	sofort eine gelbe Lösung	eine farbl. Lsg., die bald eine gelbe Farbe annimmt, ähnlich der von I.	eine rosafarbene Lösung, die langsam dunkler wird.

Nach Zusatz von je 50 cm³ Wasser wurde 40 Minuten lang gekocht (unter Rückfluss), nach dem Erkalten mit verdünnter Sodalösung neutralisiert.

	Oxim 185—186°	Oxim 96—97°	Keton 136°
Es fällt aus	ein gelber Ndlg.	ein hellgelber Ndlg.	ein gelber Ndlg.
Smp. nach zweimaligem Umkryst.	186°	133—135°	136°
Resultat:	keine Hydrolyse	Spaltung	keine Veränderung

¹⁾ B. 62, 1320 (1929).

Versuche I und III geben die unveränderten Körper, wie durch Misch-Schmelzpunktsbestimmungen festgestellt wurde, während das Isoxazolin-Derivat sich rückverwandelt in p-Dimethylamino-benzal-aceton.

p-Dimethylamino-benzalaceton und Phenyl-magnesiumbromid.

1-p-Dimethylamino-phenyl-1-phenyl-butanon-3 VI.

Zu 7,2 g Magnesium, das mit Jod etwas aktiviert wurde, und 150 cm³ absolutem Äther liessen wir tropfenweise 47 g (1½ Mol) Brombenzol zufließen. Nach beendeter Reaktion wurden unter Kühlung mit Eiswasser 37,8 g des fein pulverisierten, scharf getrockneten p-Dimethylamino-benzalacetons in kleinen Portionen zugesetzt (rot-braune Lösung). Es war kaum eine sichtbare Reaktion festzustellen. Nun wurde noch eine halbe Stunde auf dem kochenden Wasserbad gehalten und am nächsten Tage mit Eis und Ammoniumchlorid zersetzt. Nach dem Ausziehen mit Äther und nach dem Verdampfen desselben blieb eine dickflüssige, zähe Masse zurück, die bald ganz erstarrte. Als Vorlauf bei der Destillation im Vakuum lieferte sie eine kleine Menge (ca. 0,5 g) eines farblosen Körpers, der bei 120° unter 11 mm Druck übergang. Der Schmelzpunkt lag bei 70°, es handelte sich um Diphenyl, das sich in Nebenreaktion gebildet hatte. Die Hauptmenge ging unter einem Druck von 11 mm zwischen 228—232° über. Ausbeute: 42 g, also etwa 80% vom theoretischen Werte an 1-p-Dimethylamino-phenyl-1-phenyl-butanon-3. Aus Alkohol umkrystallisiert, erhielten wir das Keton in weissen, grossen, salmiakartigen Krystallen vom Smp. 99—100°, aus Aceton in flächenreichen Krystallen.

3,905 mg Subst. gaben 11,580 mg CO₂ und 2,850 mg H₂O

0,3308 g Subst. gaben 15,65 cm³ N₂ (11°, 730 mm)

C₁₈H₂₁ON Ber. C 80,84 H 7,92 N 5,24%

Gef. „ 80,88 „ 8,16 „ 5,39%

Semicarbazon: Der Nachweis der Ketogruppe ist durch die Darstellung eines Semicarbazons erbracht worden. In gewohnter Weise erhält man dieses, das aus Alkohol umkrystallisiert werden kann. Die rein weissen Krystalle, feine Nadeln (unter dem Mikroskop an einem Ende zugespitzte, flächenreiche Prismen) schmelzen bei 180—180,5°.

0,1102 g Subst. gaben 16,55 cm³ N₂ (12°, 736 mm)

C₁₉H₂₄ON₄ Ber. N 17,28 Gef. N 17,18%

Katalytische Hydrierung zu p-Dimethylamino-benzylaceton II.

25 g p-Dimethylamino-benzalaceton wurden in 400 cm³ Alkohol und 50 cm³ Wasser gelöst, mit 25 g Nickelkatalysator versetzt und unter Schütteln hydriert. Nach Aufnahme eines Molvolumens Wasserstoff, ca. 3 Liter (theor. 2,91 Liter) verlangsamte sich die Aufnahmegeschwindigkeit plötzlich, ohne aber still zu stehen, die Hydrierung wurde dann abgebrochen. Die farblos gewordene Lösung wurde durch Abnutschen vom Katalysator getrennt, letzterer gut

mit heissem Alkohol ausgewaschen, der Alkohol wurde abgedampft, das fest gewordene Hydrierungsprodukt ausgeäthert und nach dem Trocknen über geglühtem Magnesiumsulfat und Verjagen des Äthers im Vakuum destilliert. Der Siedepunkt liegt zwischen 168—169° bei 11 mm Druck. Aus schwach verdünntem Alkohol umkrystallisiert, erhält man farblose Krystalle vom Smp. 50,5—51,5°, grosse, zusammengebackene Blättchen bildend, die wie ein anorganisches Salz aussehen.

0,1739 g Subst. gaben 11,24 cm³ N₂ (12°, 738 mm)

C₁₂H₁₇ON Ber. N 7,33 Gef. N 7,41%

Semicarbazon: Das Semicarbazon wurde in der üblichen Weise dargestellt. Es lässt sich aus Alkohol gut umkrystallisieren, bildet farblose Blättchen, welche ähnlich aussehen wie die Krystalle des Ketones selbst, aber nur kleiner sind. Smp. 190—191°.

0,2490 g Subst. gaben 50,00 cm³ N₂ (16°, 740 mm)

C₁₃H₂₀ON₄ Ber. N 22,58 Gef. N 22,67%

Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf Dimethylamino-benzyl-aceton: 1-p-Dimethylamino-phenyl-3-phenyl-butanol-3 XI.

Zu einer Lösung von Phenyl-magnesiumbromid, hergestellt aus 36,9 g Brombenzol und 5,7 g Magnesium in 200 cm³ Äther, fügte man in kleinen Portionen unter Umrühren 30 g Dimethylamino-benzylaceton. Da eine sichtbare Reaktion nicht eintrat, wurde zunächst eine halbe Stunde lang gekocht und dann über Nacht stehen gelassen. Nach der Zersetzung mit Eis und Ammoniumchlorid, dem Ausäthern und Trocknen ging bei der Destillation unter vermindertem Drucke von 11 mm zuerst etwas Diphenyl über, dann kam die Hauptfraktion zwischen 227—232°. Ausbeute: 34 g, also ca. 80% der Theorie. Dickflüssiges, gelbes Öl, welches nach eintägigem Stehen vollkommen erstarrt. Zum Umkrystallisieren eignet sich am besten Petroläther, in Alkohol ist der Körper sehr leicht löslich. Sehr feine, weisse, asbestartige Nadeln vom Smp. 56—57°.

0,0220 g Subst. gaben 0,0668 g CO₂ und 0,0170 g H₂O

0,1548 g Subst. gaben 7,40 cm³ N₂ (13°, 724 mm)

C₁₈H₂₃ON Ber. C 80,24 H 8,61 N 5,20%

Gef. „ 80,26 „ 8,38 „ 5,35%

Beim mehrfachen Destillieren oder auch beim Kochen mit Essigsäure-anhydrid scheint der Körper Wasser abzuspalten. Es geht eine gelbe, ölige Flüssigkeit über, welche nicht näher untersucht wurde. Die Anwesenheit eines alkoholischen Hydroxyles konnte nach der Methode von Zerewitinoff festgestellt werden.

0,2033 g des tertiären Alkohols lieferten dabei 18,80 cm³ Methan (25,5°, 736,5 mm).

C₁₈H₂₂N-OH Ber. OH 6,32 Gef. OH 6,22%

p-Dimethylamino-benzyl-isopropylalkohol V.

Wird bei der Hydrierung des p-Dimethylamino-benzalacetons nach Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff die Hydrierung nicht ab-

gebrochen, so kann noch ein zweites Mol Wasserstoff aufgenommen werden. Dazu waren bei Anwendung von 25 g des ungesättigten Ketones 3 bis 4 Stunden notwendig. Die Aufarbeitung geschah wie oben beschrieben, das Hauptprodukt der Reaktion war eine leicht bewegliche, gelbliche Flüssigkeit von schwach basischem Geruch. Sdp. 173—174° unter 12 mm Druck. Wir glauben, dass die gelbliche Farbe, die sich bei längerem Stehen noch vertieft, von der Anwesenheit einer kleinen Menge einer ungesättigten Verbindung herrührt, welche unter Wasserabspaltung entstanden sein dürfte.

0,2124 g Subst. gaben 13,45 cm³ N₂ (12°, 750 mm)

C₁₂H₁₉ON Ber. N 7,25 Gef. N 7,38%

Acetylesther: 13 g des sekundären Alkoholes kochte man während 2 Stunden unter Rückfluss mit 20 g Essigsäure-anhydrid und 5 g wasserfreiem Natriumacetat. Die nach dem Erkalten erstarrte Masse versetzte man mit Eiswasser, machte mit Soda schwach alkalisch und extrahierte mit Äther. Der Acetylesther ist ein farbloses Öl von schwach knoblauchartigem Geruch. Sdp. 176° unter 11 mm Druck. Auch dieser Ester dürfte durch eine kleine Menge eines ungesättigten Körpers verunreinigt sein, der durch Wasser-Abspaltung entstanden ist. Dies zeigen die Analysenzahlen, ausserdem färbt sich der Körper beim Stehen gelb.

4,0254 g Substanz wurden mit 33,00 cm³ alkoholischer Kalilauge versetzt (20,00 cm³ entsprechen 19,00 cm³ n. H₂SO₄) und unter Rückfluss 2 Stunden lang gekocht. Zum Zurücktitrieren — Indikator Phenolphthalein — wurden 14,4 cm³ n. H₂SO₄ verbraucht.

0,3735 g Subst. gaben 20,60 cm³ N₂ (12°, 740 mm)

0,0849 g Subst. gaben 4,75 cm³ N₂ (13°, 738 mm)

C₁₄H₂₁O₂N Ber. N 5,69 —COCH₃ 18,29%

Gef. „ 6,34; 6,39 „ 18,12%

Reduktion von p-Dimethylamino-benzalaceton nach Clemmensen¹⁾.

25 g des Aminoketones kochten wir in verdünnter Salzsäure mit 100 g amalgamiertem Zink während 40 Stunden unter Rückfluss. Liess die Wasserstoffentwicklung nach, so gaben wir etwas konz. Salzsäure dazu. Nach dem Alkalischemachen extrahierte man gründlich mit Äther und erhielt dann einen Körper, der unter einem Druck von 13 mm von 171—173° überdestillierte als eine farblose Flüssigkeit, welche rasch erstarrte. Im Destillierkolben blieb eine unbedeutende Menge eines rotbraunen Öles zurück. Das feste Destillat lieferte nach mehrmaligem Umkrystallisieren farblose Blättchen vom Smp. 50,5—51,5°. Der Körper erwies sich als identisch mit p-Dimethylamino-benzylaceton, das wir, wie oben erwähnt, auch durch katalytische Reduktion erhalten hatten, dafür hatte hier keine Reduktion der Carbonylgruppe stattgefunden.

¹⁾ E. Clemmensen, B. 47, 51 (1914).

1-p-Dimethylamino-phenyl-butan IV.

Zur Gewinnung dieses Körpers gingen wir vom 1-p-Dimethylamino-phenyl-butan aus, welches früher schon von *Sachs* und *Weigert*¹⁾ dargestellt worden war. Das durch Einwirkung von n-Propyl-magnesiumbromid auf p-Dimethylamino-benzaldehyd erhaltene Rohprodukt (zum Teil noch Carbinol enthaltend) wurde mehrfach unter vermindertem Drucke destilliert und ging schliesslich unter 11 mm bei 144—145° über. Zum Umkrystallisieren des Butenderivates wurde seine alkoholische Lösung in eine Kältemischung gestellt. Nach dreimaligem Umkrystallisieren erhielten wir schöne weisse Krystalle vom Smp. 32,5° (*Sachs* und *Weigert* fanden 25°). Der ungesättigte Körper wurde nun der katalytischen Hydrierung unterworfen, so nämlich, dass 10 g davon in einer Mischung von 200 cm³ Alkohol und 50 cm³ Wasser gelöst mit 10 g Nickelkatalysator und Wasserstoff geschüttelt wurden, in etwa 30 Minuten waren 1100 cm³ Wasserstoff absorbiert (theor. Wert 1280 cm³). Die weitere Aufarbeitung geschah wie schon früher angegeben. Das reine p-Dimethylamino-phenyl-butan ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, mit schwachem, etwas an Teerosen erinnerndem Geruch.

0,1512 g Subst. gaben 0,4506 g CO₂ und 0,1462 g H₂O

0,1967 g Subst. gaben 7,91 cm³ N₂ (12°, 737 mm)

C₁₂H₁₉N Ber. C 81,28 H 10,81 N 7,91%

Gef. „ 81,28 „ 10,88 „ 7,86%

Perchlorat: Beim Anrühren der tertiären Base mit 30-proz. Perchlorsäure schied sich bald ein krystallisierendes Salz ab. Ziemlich grosse, flächenreiche Krystalle, leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht löslich in Wasser. Smp. 37°. Bei starker Verdünnung tritt Hydrolyse ein.

0,1582 g Subst. gaben 0,0811 g AgCl

C₁₂H₂₀O₄NCl Ber. Cl 12,77 Gef. Cl 12,68%

p,p'-Tetramethyldiamino-dibenzalaceton VII²⁾

9,5 g p-Dimethylamino-benzalaceton (1 Mol) wurden in 80 cm³ Alkohol gelöst und mit der Lösung von 7,5 g (1 Mol) p-Dimethylamino-benzaldehyd in 20 cm³ Alkohol vereinigt. Als Kondensationsmittel wurden 10 cm³ konz. Natronlauge zugegeben und das ganze kräftig geschüttelt. Nach ca. 30 Minuten begann die Ausscheidung eines roten Krystallbreies. Nach 2 Tagen wurde abgenutscht, getrocknet und aus Benzol umkrystallisiert. Die orangeroten Krystalle färben sich bei längerem Stehen an der Luft rot. Smp. 191°.

Hydrierung zu p,p'-Tetramethyldiamino-dibenzylaceton VIII.

50 g p,p'-Tetramethyldiamino-dibenzalaceton wurden in einem Gemisch von je 500 cm³ Alkohol und 500 cm³ Essigsäure-äthylester

¹⁾ B. **40**, 4361 (1907).

²⁾ Zum ersten Male von *Fr. Sachs* und *Lewin* dargestellt; B. **35**, 3576 (1902).

aufgeschlemmt. Es war nicht nötig, noch mehr Lösungsmittel zu verwenden, da das sich bildende Reduktionsprodukt sich sehr leicht fortlaufend löst. Nach Zugabe von 80 g Nickelkatalysator ging die Aufnahme des Wasserstoffs in regelmässigem Tempo vor sich und stand still bei einem Verbrauch von 6,4 Liter. Es wurden nur 2 Molvolumina Wasserstoff aufgenommen (theor. 7,0 Liter), entsprechend einer 93-proz. Ausbeute. Die Farbe der Lösung wurde im Verlauf der Reaktion immer heller, ganz farblos erschien sie nie. Vom Nickelkatalysator wurde abgenutscht, dieser mit heissem Alkohol kräftig ausgewaschen und das Lösungsmittel abgedampft. Ein rot gefärbter Rückstand blieb im Kolben zurück. Er wurde mit Alkohol aufgenommen und mit Tierkohle gekocht, nach zweimaligem Umkrystallisieren war der Körper vollständig farblos. Er krystallisiert in Form grosser, weisser, spiegelnder Blättchen vom Smp. 86—87°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

0,1619 g Subst. gaben 12,35 cm³ N₂ (14°, 739 mm)

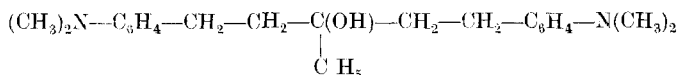
C₂₁H₂₈ON₂ Ber. N 8,64 Gef. N 8,68%

Semicarbazon: Das Semicarbazon konnte durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Alkohol in Form verfilzter, weisser Nadeln vom Smp. 151—152° gewonnen werden.

0,0897 g Subst. gaben 14,15 cm³ N₂ (13°, 732 mm)

C₂₂H₃₁ON₅ Ber. N 18,37 Gef. N 18,28%

1,5-p-Dimethylamino-phenyl-3-phenyl-pentanol-3.



16,2 g Tetramethyldiamino-dibenzylaceton fügte man in kleinen Portionen zu einer Phenyl-magnesiumbromidlösung, welche mit 11,8 g Brombenzol, 1,8 g Magnesium und 150 cm³ Äther dargestellt worden war, dabei war eine merkbare Reaktion nicht festzustellen. Nach dem Stehen über Nacht wurde mit Eis und Ammoniumchloridlösung versetzt und mit Äther extrahiert, nach dem Verjagen des Äthers blieb ein braungelber Rückstand, der durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt wurde. Rohausbeute: 15 g. Hübsche, feine, glänzende Prismen, fast weiss, von nur ganz schwach gelblichem oder bräunlichem Ton. Smp. 110—111°, leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser.

0,1445 g Subst. gaben 0,4262 g CO₂ und 0,1100 g H₂O

0,2320 g Subst. gaben 14,70 cm³ N₂ (16°, 735 mm)

C₂₇H₃₄ON₂ Ber. C 80,54 H 8,52 N 6,96%

Gef. „ 80,44 „ 8,52 „ 7,10%

Die Anwesenheit einer alkoholischen Hydroxylgruppe wurde nach Zerevitinoff festgestellt:

0,3178 g Subst. gaben 20,60 cm³ Methan (24,5°, 736 mm)

C₂₇H₃₃N—OH Ber. OH 4,23 Gef. OH 4,37%

p,p'-Tetramethyldiamino-benzyl-benzalaceton IX.

19,1 g (1 Mol) p-Dimethylamino-benzylaceton wurden in 35 cm³ Alkohol gelöst und mit der Lösung von 14,9 g (1 Mol) p-Dimethylamino-benzaldehyd in 15 cm³ Alkohol vereinigt, unter Zusatz von 5 cm³ konz. Natronlauge. Nach kurzer Zeit färbte sich die Lösung rot und nach zweitägigem Stehen war ein rotgelber Krystallbrei ausgefallen. Es wurde abgesaugt und auf Ton gestrichen, wobei sich die Farbe zusehends aufhellte. Aus Alkohol liess sich das Produkt sehr gut umkrystallisieren, die hell-orange gefärbten Prismen schmelzen bei 126—126,5°.

0,1467 g Subst. gaben 11,40 cm³ N₂ (15°, 736 mm)

C₂₁H₂₆ON₂ Ber. N 8,69 Gef. 8,76%

Die orangegelben Krystalle lösen sich in reiner, rauchender Salzsäure mit hell-zitronengelber Farbe, die heller ist wie die der Krystalle. Bei einer gewissen Verdünnung mit Wasser wird die Lösung vollkommen farblos, bei starker Verdünnung tritt dann Hydrolyse ein. In Eisessig löst sich die Substanz mit kräftig roter Farbe; auf Zusatz von Wasser schlägt diese nach Gelb um, dann tritt Hydrolyse ein. Mit einer solchen Lösung wurde tannierte Baumwolle hellrot angefärbt.

Das Semicarbazon bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, in welchem es ziemlich schwer löslich ist, eigelbe, verfilzte Nadeln, welche bei 211—212° schmelzen.

0,1200 g Subst. gaben 19,60 cm³ N₂ (15°, 734 mm)

C₂₂H₂₉ON₃ Ber. N 18,46 Gef. N 18,38%

1,5-Di-(p-dimethylamino-phenyl)-1-phenyl-pentanon-3-en-4 X.

Diese Verbindung wurde dargestellt durch Kondensation des 1-p-Dimethylamino-phenyl-1-phenyl-butanon-3 VI mit p-Dimethylamino-benzaldehyd. 5,4 g des Ketones löste man in 70 cm³ Alkohol und gab dazu eine Lösung von 2,98 g Aldehyd in 25 cm³ Alkohol, dazu 1 cm³ konz. Natronlauge. Schon nach 15 Minuten begann die Ausscheidung eines gelben, krystallinen Niederschlages. Nach dem Stehen über Nacht wurde abgesogen, Ausbeute: nahezu quantitativ. Der Körper wurde aus kochendem Alkohol, in dem er recht schwer löslich ist, umkrystallisiert. Feine gelbe Nadeln vom Smp. 159—160° lösen sich in konz. Salzsäure mit schwach gelber Farbe, beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung ganz farblos.

0,1193 g Subst. gaben 0,3564 g CO₂ und 0,0799 g H₂O

0,1359 g Subst. gaben 8,45 cm³ N₂ (15°, 742 mm)

C₂₇H₃₀ON₂ Ber. C 81,35 H 7,59 N 7,04%
Gef. „ 81,48 „ 7,49 „ 7,07%

Semicarbazon: Das in Alkohol ebenfalls sehr schwer lösliche Semicarbazon bildet feine, gelbe, etwas grünstichige Nadelchen vom Smp. 211—212°.

0,0848 g Subst. gaben 11,55 cm³ N₂ (16°, 739 mm)

C₂₈H₃₃ON₃ Ber. N 15,38 Gef. N 15,27%

Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf p,p'-Tetramethyldiamino-dibenzalacetone.

Zu einer Lösung von Phenyl-magnesiumbromid, hergestellt aus 1,8 g ($1\frac{1}{2}$ Mol) Magnesium und 11,8 g ($1\frac{1}{2}$ Mol) Brombenzol in ca. 150 cm³ absolutem Äther, wurden in kleinen Portionen 16,0 g (1 Mol) p,p'-Tetramethyldiamino-dibenzalacetone VII zugegeben. Es trat keine starke Erwärmung ein. Am nächsten Tage wurde noch eine Stunde auf dem Wasserbade gekocht, nach dem völligen Erkalten auf Eis musste mit viel Ammoniumchloridlösung versetzt werden. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt, dunkel gefärbte Verunreinigungen gingen beim Waschen mit Äther heraus. Der Ätherauszug enthielt nur Harze. Die Rohausbeute ergab 15 g (theoret. 20 g) eines graugelben Körpers. Öfters aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt er bei 159—160°. Ein Misch-Schmelzpunkt mit dem durch Kondensation erhaltenen Tetramethyldiamino-1-phenylbenzyl-benzalacetone X (siehe oben) ergab keine Depression. Ein Semicarbazone aus dem Phenylderivat hergestellt, hatte genau die gleichen Eigenschaften wie das Semicarbazone jenes Ketones.

Liessen wir auf p,p'-Tetramethyldiamino-dibenzalacetone mehr als $1\frac{1}{2}$ Mol Grignard-Lösung einwirken, z. B. $3\frac{1}{2}$ Mole, so stellten wir zwar eine schlechtere Ausbeute fest, keineswegs aber ein höhermolekulares Reaktionsprodukt. Es kam stets zu einer einseitigen 1,4-Addition.

p-Dimethylamino-benzal-acetophenone XII.

Das Aminoketone, leuchtend orangerote Blättchen, besitzt nach Sachs und Lewin¹⁾ den Smp. 114°. Wir fanden ihn neuerdings, nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 107,5°. Die Base löst sich in konz. Salzsäure mit schmutzig rötlicher oder Amethyst-Farbe, beim Verdünnen mit Wasser kann man eine fast farblose Lösung erhalten, welche erst auf Zusatz von viel Wasser gelb wird. Löst man 0,5 g der Base in 10 cm³ Salzsäure von 12% ohne zu erwärmen, so scheiden sich nach wenigen Minuten lange rein weisse Nadeln aus (0,5 g) die rasch abgesogen im (nicht evakuierten) Exsikkator ca. 12 Stunden weiss bleiben.

Wolle wird in einer mit viel Wasser versetzten alkoholischen Lösung rein eigelb gefärbt, diese Färbung wird durch Eisessig nicht verändert, durch verdünnte Salzsäure aber rasch entfärbt, bringt man dann den Strang sogleich in Leitungswasser, so wird die gelbe Farbe fast vollständig hergestellt. Tannierte Baumwolle wird hellorange gefärbt, beim Spülen mit Leitungswasser etwas nachdunkelnd, Mineralsäuren entfärben sofort.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

¹⁾ B. 35, 3576 (1902).

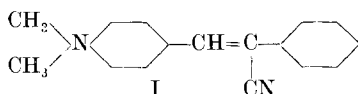
Über p-Dimethylamino-benzal-ketone II. Zur Kenntnis der auxochromen Gruppen

von H. Rupe, August Collin und Walter Sigg.

(26. X. 31.)

In der vorhergehenden Abhandlung wurde gezeigt, dass das gelb gefärbte p-Dimethylamino-benzalaceton durch verdünnte Säuren entfärbt wird und dass ganz allgemein beim Übergang vom dreiwertigen zum fünfwertigen Stickstoff der Farbstoffcharakter dieser ungesättigten Ketobasen aufgehoben wird. Wir haben jetzt als Fortsetzung dieser Arbeit zunächst einige Cyanderivate untersucht, welche durch Kondensation mit Dimethylamino-benzaldehyd erhalten worden waren.

α -Phenyl-p-dimethylamino-zimtsäurenitril.



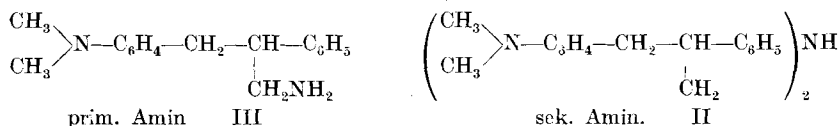
Dieser intensiv gelbe, leuchtend gelbgrün fluoreszierende Körper ist schon von *H. Kauffmann*¹⁾ dargestellt und ausführlich beschrieben worden:

a) Die Base bildet mit Schwefelsäure, Salzsäure und Überchlorsäure schön krystallisierte, farblose Salze, die aber sehr unbeständig sind. Mit Wasser werden sie sofort hydrolytisch gespalten:

b) Mit Dimethylsulfat bildet sich ein farbloses Anlagerungsprodukt, das im Gegensatz zu den obenerwähnten Salzen sich ohne Zersetzung in Wasser sehr leicht löst und selbst gegen Alkali beständig ist.

Das Jodmethylat ist ebenfalls ein weisser, farbloser Körper.

Die katalytische Hydrierung mit Nickel liess sich nur bei höherer Temperatur und unter hohem Druck durchführen²⁾. Hierbei entstanden nebeneinander vollkommen farblose Produkte, ein primäres und zwei sekundäre Amine:



¹⁾ Ber. 50, 515 ff. (1917).

²⁾ α -Phenyl-zimtsäurenitril lässt sich bei Raumtemperatur und ohne Überdruck leicht hydrieren: *Rupe* und *Engel*, noch unveröffentlichte Arbeit.

Die beiden sekundären Amine haben dieselbe Zusammensetzung, das eine vom Smp. 85° konnte durch ein Derivat mit Phenylsenföf weiter charakterisiert werden, das zweite vom Smp. 107° durch ein Pikrolonat. Da keines der beiden sekundären Amine sich durch Kochen mit Säuren spalten liess, lag offenbar keine *Schiff'sche* Base vor, die eventuell hätte erwartet werden können. So bleibt nur die Annahme übrig, dass die beiden Amine, welche zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, nach Art einer spaltbaren Racemform und einer unspaltbaren Mesoform vorliegen.

Spaltversuche haben wir bis jetzt noch keine durchgeführt.

Primäres Amin.

Das farblose primäre Amin ist eine starke Base. Es reagiert beim Verreiben mit Phenylsenföf unter Bildung des ebenfalls farblosen Additionsproduktes (Phenylthioharnstoff).

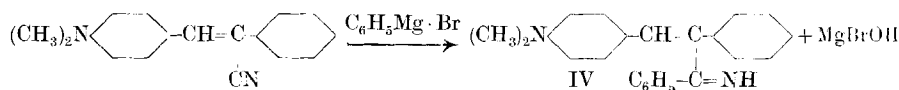
Mit Pikrolonsäure entsteht ein schön zitronengelb gefärbtes Salz.

Aus 40 g Ausgangsmaterial erhielten wir bei den verschiedenen Hydrierungen im Mittel:

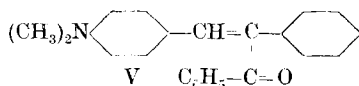
Primäres Amin	9 g
Sekundäres Amin (Smp. 107°).	6 „
Sekundäres Amin (Smp. 85°)	4 „
Harz	19 „
Verlust	2 „
	<hr/> 40 g

Wahrscheinlich infolge des hohen Druckes bei der Hydrierung und der hohen Temperatur bei der Destillation des primärenamins entstand immer eine beträchtliche Menge Harz.

Phenyl-magnesiumbromid reagiert mit α -Phenyl-p-dimethylamino-zimtsäurenitril nur bei Anwendung eines grossen Überschusses und bei mehrstündigem Kochen vollständig. Es lagert sich dabei 1 Mol Phenyl-magnesiumbromid an die Cyangruppe an, und bei der Einwirkung von Wasser entsteht daraus p-Dimethylamino-benzal-desoxybenzoin-ketimid:



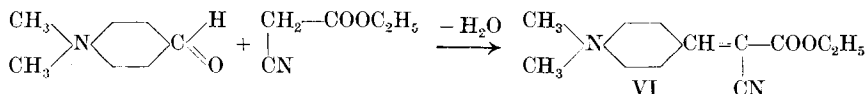
Dieser gelb gefärbte, stark basische Körper löst sich in verdünnten Säuren mit blutroter Farbe auf. Er ist ein kräftiger Farbstoff in saurer Lösung. Bemerkenswert ist, dass in verdünnter, kalter Säure keine Hydrolyse stattfindet. Erst beim Kochen mit verdünnten Säuren findet Verseifung statt unter Bildung des p-Dimethylamino-benzal-desoxybenzoin:



Dieser Körper ist identisch mit der von *H. Kauffmann*¹⁾ aus Dimethylamido-benzaldehyd und Desoxybenzoin dargestellten Verbindung, was beweist, dass das Phenyl-magnesiumbromid sich an die Cyangruppe angelagert hat und nicht an die Doppelbindung.

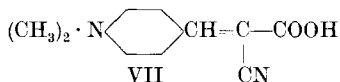
α-Cyan-p-dimethylamino-zimtsäure-äthylester.

Dieser Körper, den wir wohl in der Literatur erwähnt²⁾, doch nirgends beschrieben fanden, ist aus Dimethylamino-benzaldehyd und Cyanessigester leicht und in guter Ausbeute darstellbar.

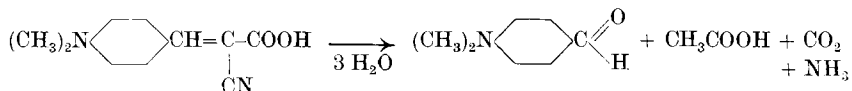


Er bildet prachtvolle, orangegefärbte Prismen, seine basischen Eigenschaften sind schwach ausgeprägt. Das Perchlorat ist farblos, sehr wenig beständig, ein Jodmethylat liess sich nicht darstellen, dagegen gelang die Anlagerung von Dimethylsulfat unter Bildung eines farblosen Körpers.

Der Äthylester des Cyanderivates lässt sich bei vorsichtigem Erwärmen mit Natronlauge leicht verseifen zu *α-Cyan-p-dimethylamino-zimtsäure*. Die Säure hat eine orangerote Farbe, das Natriumsalz ist gelb.



Erwärmt man jedoch längere Zeit, so tritt unter Ammoniakentwicklung Spaltung der Molekel ein. Es bildet sich Dimethylamino-benzaldehyd und Malonsäure, welche weiter zerfällt:



Hydrierungsprodukte.

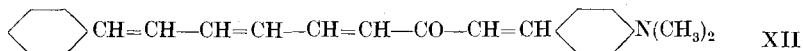
Auch hier zeigen sich wieder dieselben Verhältnisse wie bei *α-Phenyl-zimtsäurenitril* und *α-Phenyl-p-dimethylamino-zimtsäurenitril*. *α-Cyan-zimtsäure-äthylester*³⁾ lässt sich in der Wärme, aber bei gewöhnlichem Druck hydrieren, während *α-Cyan-p-dimethylamino-zimtsäure-äthylester* nur unter hohem Druck und in der Wärme Wasserstoff aufnimmt. Die Dimethylamidogruppe übt also auch hier einen Einfluss auf die Reduktion der Lückenbindung aus.

¹⁾ B. **50**, 631 (1917). ²⁾ B. **50**, 521 (1917).

³⁾ *Rupe und Pieper*, Helv. **12**, 640 (1929).

Ein zweites Keton mit vier Doppelbindungen, das

1-Phenyl-9-p-dimethylamino-phenyl-1,3,5,8-nonatetraen-7-on



wurde leicht erhalten durch Kondensation von Dimethylaminobenzalaceton mit Phenyl-pentadienal. Es ist eine intensiv zinnoberrote Substanz mit sehr wenig basischen Eigenschaften. Die Salze scheinen grün gefärbt zu sein, doch gelang es nicht, sie in reinem Zustande darzustellen. Auch hier verlief die katalytische Hydrierung rasch unter Absättigung aller vier Doppelbindungen. Dabei entstand das

Phenyl-n-hexyl-p-dimethylamino-phenyl-äthylketon,
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CO---CH}_2\text{---CH}_2\text{---C}_6\text{H}_4\text{---N(CH}_3)_2 \quad \text{XIII}$

welches durch ein saures Oxalat charakterisiert werden konnte (weisse Nadeln). Das Keton selbst bildet ein schwach gelb gefärbtes Öl, das nach einiger Zeit zu einer farblosen Krystallmasse erstarrt.

Diese Versuche mit den ungesättigten Aminoketonen zeigen, was übrigens schon bekannt ist, dass die Dimethylaminogruppe stark farbvertiefend wirkt, besonders in Verbindung mit der chromophoren Gruppe ---CO---CH=CH--- . Vergleicht man unsere beiden Aminoketone mit den beiden von *R. Kuhn* und *Winterstein*¹⁾ beschriebenen Diphenyl-poly-enen von der gleichen Anzahl Doppelbindungen, so tritt der Unterschied überzeugend hervor:

Diphenyl-hexatrien (*K.* und *W.*) ist hellgelb bis gelb,
 1-Phenyl-7-p-dimethylaminophenyl-1,3,6-heptatrien-5-on ist stark rot gefärbt,
 Diphenyl-octatetraen (*K.* und *W.*) ist grünstichig chromgelb,
 Phenyl-dimethylamino-phenyl-nonatetraen-keton ist zinnoberrot.

Experimenteller Teil.

α-Phenyl-p-dimethylamino-zimtsäurenitril. I.

Das Ausgangsmaterial wurde nach Angaben von *Kauffmann*²⁾ dargestellt. Der Körper besitzt eine intensiv gelbe Farbe mit leuchtend gelbgrüner Fluoreszenz. Den Smp. von 136° fanden wir übereinstimmend mit dem von *Kauffmann*.

Chlorhydrat: Erwärmt man die Base mit verdünnter Salzsäure zum Kochen, so scheidet sich nach dem Erkalten aus der farblosen Lösung das Chlorhydrat in feinen, glänzenden, weissen Nadelchen ab; es kann nur aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert werden, deshalb auch der etwas zu hohe Chlorgehalt. Beim Stehen an der Luft färbt es sich langsam gelb. Smp. 184—188° unter Zersetzung.

19,725 mg Subst. gaben 10,390 mg AgCl
 $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Cl}$ Ber. Cl 12,50 Gef. Cl 13,03%

¹⁾ *R. Kuhn* und *Winterstein*, *Helv.* **11**, 87 (1928).

²⁾ *H. Kauffmann*, *B.* **50**, 519 (1917).

Sulfat (saures Salz): Die Base löst sich in verdünnter heisser Schwefelsäure auf, beim Erkalten fällt das Salz in glänzend weissen Nadelchen aus. Es musste aus verdünnter Schwefelsäure umkrystallisiert werden.

22,565 mg Subst. gaben 15,995 mg BaSO₄
 C₁₇H₁₈O₄N₂S Ber. S 9,25 Gef. S 9,73%

Perehlorat: Nach dem Auflösen der Base in heisser 20-proz. Überchlorsäure scheidet sich das Salz nach dem Erkalten in glänzend weissen Nadelchen aus. Zersetzungspunkt 164–170°.

19,575 mg Subst. gaben 8,790 mg AgCl
 C₁₇H₁₇O₄N₂Cl Ber. Cl 10,20 Gef. Cl 11,10%

Jodmethylat: 5 g des Dimethylaminokörpers werden mit einigen cm³ Methylalkohol und 5 g Methyljodid (ber. 2,8 g) in einer zugeschmolzenen Glasröhre während drei Stunden im kochenden Wasserbade erhitzt. Man erhält einen hellgelb gefärbten Krystallbrei, der einmal aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle und dann aus heissem Alkohol umkrystallisiert wird. Das Jodmethylat bildet farblose Prismen vom Smp. 185°. Es ist schwer löslich in Alkohol und kaltem Wasser, unlöslich in Benzol und Aceton.

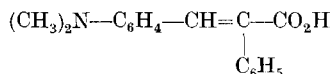
0,2023 g Subst. gaben 12,40 cm³ N₂ (9°, 742 mm)
 19,00 mg Subst. gaben 11,260 mg AgJ
 C₁₈H₁₉N₂J Ber. N 7,18 J 32,56%
 Gef. „ 7,16 „ 32,02%

Anlagerung von Dimethylsulfat an α-Phenyl-p-dimethylamino-zimtsäurenitril.

10 g des Ausgangsmaterials werden mit 20 g Dimethylsulfat auf dem Wasserbade erwärmt. Nach kurzer Zeit entsteht eine klare Lösung, die alsbald zu einem fast farblosen Krystallbrei erstarrt. Man saugt das überschüssige Dimethylsulfat gut ab, presst die Krystallmasse auf Ton und krystallisiert dann am besten aus einer Mischung von Methylalkohol und Essigester mehrmals um. Man erhält so den Körper in vollständig farblosen Prismen vom Smp. 261°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Methylalkohol, schwer löslich in Essigester und Benzol.

0,2446 g Subst. gaben 16,10 cm³ N₂ (11°, 728 mm)
 0,4063 g Subst. gaben 0,2589 g BaSO₄
 C₁₉H₂₂O₄N₂S Ber. N 7,48 S 8,56%
 Gef. „ 7,46 „ 8,74%

Verseifung des Nitrils zur α-Phenyl-p-dimethylamino-zimtsäure.



Das Nitril wurde während 3 Stunden mit 60-proz. Schwefelsäure gekocht, nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt, mit Ammoniak neutralisiert, der Niederschlag abfiltriert und auf Ton getrocknet. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol konnte

die Säure in gelbbraunen Nadeln vom Smp. 223° erhalten werden, sie ist in Natronlauge schwer löslich, aus der heissen Lösung scheidet sich beim Erkalten das asbestartige Natriumsalz wieder aus.

0,1653 g Subst. gaben 7,75 cm³ N₂ (14°, 742 mm)
 C₁₇H₁₇O₂N Ber. N 5,24 Gef. N 5,36%

Katalytische Hydrierung des α-Phenyl-p-dimethylamino-zimtsäurenitrils.

Erstes Hydrierungsprodukt, sekundäres Amin, Smp. 107°.

20 g des Ausgangsmaterials wurden in 500 cm³ einer Mischung von Alkohol und Essigester (1 : 2) und 50 cm³ Wasser durch Erwärmen aufgelöst, in der Druckbombe mit 40 g Nickelkatalysator versetzt und unter einem Wasserstoffdruck von 100 Atm. bei einer Temperatur von 40—50° mehrere Stunden geschüttelt. Da der erste Versuch zeigte, dass die Reaktionsprodukte sehr leicht in Alkohol und Essigester löslich sind, wurden bei den folgenden Hydrierungen jeweils 40 g Substanz verwendet, trotzdem die Alkohol-Essigestermenge nicht zur Auflösung ausreichte. Sobald der Druck sich nicht weiter verminderte, was bei einer Verminderung auf ca. 50 Atm. der Fall war (für 40 g Substanz und 550 cm³ Lösungsmittel), wurde die schwach nach Ammoniak riechende Lösung vom Katalysator abgesaugt. Aus dem gelbgrünen Filtrat wurde hierauf mit Wasserdampf Alkohol und Essigester abdestilliert, der Kolbeninhalt ausgeäthert und der Äther in einem Becherglas bei Zimmertemperatur langsam zum Verdunsten gebracht. Nach kurzer Zeit begannen sich weisse, nadelförmige Krystalle auf dem Boden und an den Wänden abzusetzen, die abfiltriert wurden, sobald etwa die Hälfte des Äthers verdunstet war. Zur völligen Reinigung wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Der Körper schmilzt bei 107°, er ist leicht löslich in Essigester, Benzol, Aceton, etwas schwerer in Alkohol und Äther. Ausbeute im Mittel 6 g (ausgehend von 40 g Nitril).

4,988 mg Subst. gaben 15,160 mg CO₂ und 3,74 mg H₂O
 0,1783 g Subst. gaben 13,40 cm³ N₂ (12°, 737 mm)
 C₃₄H₄₁N₃ Ber. C 83,09 H 8,35 N 8,55%
 Gef. „ 82,88 „ 8,33 „ 8,60%

Dieser Körper ist das schwerer lösliche sekundäre Amin (Formel II).

Pikrolonsäure-Derivat: Werden äquivalente Mengen des sekundärenamins und Pikrolonsäure, beide in Alkohol gelöst, miteinander vermischt und auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, so scheidet sich nach kurzer Zeit ein gelber Krystallbrei ab. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man das Salz in bräunlich-gelben Prismen vom Smp. 207°, die in Alkohol, Benzol und Essigester schwer löslich sind.

0,1602 g Subst. gaben 18,40 cm³ N₂ (15°, 740 mm)
 C₄₄H₄₉O₅N₇ Ber. N 12,98 Gef. N 13,02%

Zweites Hydrierungsprodukt: sekundäres Amin vom Smp. 85°. II.

Nach dem Abfiltrieren des sekundärenamins vom Smp. 107° wurde der Äther weiter zum Verdunsten gebracht. Es setzten sich wieder Krystallkrusten an den Wänden des Becherglases fest. Bevor der braune, ölige Rückstand allzu dickflüssig war, wurde der schmierige Krystallbrei abgenutscht, mehrmals zur Entfernung des braunen Öles mit ganz wenig Äther verrieben und schliesslich verschiedene Male aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Dieses zweite Amin bildet feine, weisse Kryställchen, die bei 85° schmelzen und in Alkohol-Essigester, Benzol, Aceton und Äther leicht löslich sind. Ausbeute im Mittel 4 g (ausgehend von 40 g Substanz). Der Misch-Schmelzpunkt der beiden sekundären Amine liegt zwischen 92 und 96°.

4,749 mg Subst. gaben 14,465 mg CO₂ und 3,53 mg H₂O

0,1757 g Subst. gaben 12,90 cm³ N₂ (11,5°, 737 mm)

C ₃₄ H ₄₁ N ₃	Ber. C 83,09	H 8,35	N 8,55%
	Gef. „ 83,07	„ 8,26	„ 8,42%

Phenylthioharnstoff-Derivat des sekundärenamins vom Smp. 85°.

Man löst das sekundäre Amin in Alkohol auf, fügt einen kleinen Überschuss an Phenylsenföhl hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade. Dann lässt man erkalten. Das Reaktionsprodukt scheidet sich als weisser Krystallbrei ab. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol und Essigester erhält man weisse Prismen, die bei 166° schmelzen. Schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht löslich in Essigester, Benzol und Aceton.

0,1506 g Subst. gaben 11,90 cm³ N₂ (13,5°, 735 mm)

C ₄₁ H ₄₆ N ₄ S	Ber. N 8,94	Gef. N 8,96%
--	-------------	--------------

Drittes Hydrierungsprodukt: primäres Amin. III.

Das dickflüssige, braune Öl, das nach dem Absaugen des sekundären Amine (vom Smp. 85°) zurückblieb, wurde der Destillation im Vakuum unterworfen. Zwischen 225 und 229° unter 13 mm Druck destillierte ein gelblich gefärbtes Öl über, das nach einiger Zeit zu einem harten, fast farblosen Krystallkuchen erstarrte. Ein grosser Teil blieb im Kolben als Harz zurück. Das Amin ist in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Ausbeute im Mittel 9 g (ausgehend von 40 g Nitril).

0,1559 g Subst. gaben 14,90 cm³ N₂ (12°, 733 mm)

C ₁₇ H ₂₂ N ₂	Ber. N 11,02	Gef. N 10,89%
--	--------------	---------------

Phenylthioharnstoff-Derivat des primären Amine.

Das primäre Amin wird in ganz wenig Alkohol aufgelöst und dann mit überschüssigem Phenylsenföhl auf einem Uhrglas verrieben.

Unter Erwärmung erstarrt das Ganze zu einer gelben Krystallmasse, die abgenutscht und dann aus Alkohol umkrystallisiert wird. Man erhält den Körper in weissen, derben Prismen vom Smp. 147°, die sich sehr schwer in Alkohol, dagegen ziemlich leicht in Benzol, Aceton und Essigester auflösen.

0,1466 g Subst. gaben 13,85 cm³ N₂ (12,5°, 742 mm)

C₂₄H₂₇N₃S Ber. N 10,79 Gef. N 10,86%

Pikrolonsäurederivat: Äquivalente Mengen primäres Amin und Pikrolonsäure, beide in Alkohol gelöst, werden zusammengegossen. Das Reaktionsprodukt scheidet sich alsbald als gelber Krystallbrei ab. Man krystallisiert aus Alkohol um und erhält so das Salz in feinen, zitronengelben, verfilzten Nadelchen vom Smp. 222°. Schwer löslich in Benzol, Alkohol, Essigester und Aceton.

0,1294 g Subst. gaben 18,45 cm³ N₂ (14°, 739 mm)

C₂₇H₃₀O₅N₆ Ber. N 16,21 Gef. N 16,22%

p-Dimethylamino-benzal-desoxybenzoin-ketimid. IV.

In einem mit Tropftrichter, Rührwerk und Rückflusskühler versehenen Kolben lässt man auf eine Phenyl-Magnesiumbromidlösung aus 31 g Brombenzol und 5 g Magnesium 10 g des Nitriles, gelöst in absolutem Benzol, langsam hinzufließen. Die angegebenen Mengen entsprechen 5 Mol Phenyl-Magnesiumbromid auf 1 Mol Nitril. Als bei einem Versuche nur 1½ Mol Phenyl-Magnesiumbromid angewandt wurden, blieb ein grosser Teil des Nitriles unverändert. Unter Rühren wird nun 4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, nach dem Erkalten wird mit Wasser verdünnt und der gelbe, flockige Niederschlag mit Äther extrahiert. Nach dem Abdestillieren der rotbraunen Äther-Benzol-Lösung wird der dickflüssige rotbraune Rückstand in einer Porzellanschale im Vakuum vollständig getrocknet, wobei das Öl allmählich zu einem schmierigen Krystallbrei erstarrt. Zur vorläufigen Reinigung verreibt man das Ganze mit wenig Benzin, saugt die blutrote Lösung von dem jetzt gelb gefärbten Krystallbrei ab und krystallisiert schliesslich aus einer Mischung von Benzin und Essigester um. Das Ketimid krystallisiert in kleinen, hellgelben Prismen vom Smp. 150°. Es ist schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol und Aceton.

0,2252 g Subst. gaben 16,80 cm³ N₂ (15°, 739 mm)

C₂₃H₂₂N₂ Ber. N 8,59 Gef. N 8,45%

Das Ketimid löst sich in verdünnten Säuren mit blutroter Farbe auf, die verdünnt essigsäure Lösung färbt Wolle rötlich-orange, tannierte Baumwolle intensiv rot, ungebeizte Baumwolle wird missfarbig gelb gefärbt.

p-Dimethylamino-benzal-desoxybenzoin. V.

Das p-Dimethylamino-benzal-desoxybenzoin-ketimid wird mit 20-proz. Salzsäure am Rückflusskühler eine halbe Stunde lang gekocht. Die klare Lösung trübt sich bald, und es scheidet sich

schliesslich ein gelbgefärbtes Öl ab. Man verdünnt mit Wasser und schüttelt mehrere Male mit Benzol aus, die Benzollösung wird getrocknet, das Benzol abgedampft und die zurückbleibende Masse zur Entfernung von Harz mit wenig Äther verrieben. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man das Verseifungsprodukt in gelben Nadeln, die bei 167° schmelzen. Leicht löslich in Benzol, schwer löslich in Alkohol und Äther. Dieser Körper erwies sich als identisch mit dem von H. Kauffmann¹⁾ aus Desoxybenzoin und Dimethylamino-benzaldehyd dargestellten gelben Körper vom Smp. 167°.

0,1791 g Subst. gaben 6,70 cm³ N₂ (13,5°, 735 mm)
 0,1977 g Subst. gaben 7,55 cm³ N₂ (13,5°, 734 mm)
 C₂₃H₂₁ON Ber. N 4,28 Gef. N 4,24; 4,32%

In Salzsäure von bestimmter Konzentration löst sich die Base vollkommen farblos, sie scheint ein weisses Chlorhydrat zu geben, doch wurde es noch nicht weiter untersucht.

α-Cyan-p-dimethylamino-zimtsäure-äthylester. VI.

Äquivalente Mengen von Dimethylamino-benzaldehyd und Cyanessigsäure-äthylester werden in Alkohol gelöst, gelinde erwärmt und mit einigen cm³ Natronlauge versetzt. Das Kondensationsprodukt scheidet sich alsbald in orangegelben Prismen ab und kann aus heissem Alkohol umkrystallisiert werden. Smp. 122°. Schwer löslich in Alkohol und Äther.

5,010 mg Subst. gaben 12,615 mg CO₂ und 2,93 mg H₂O
 0,2120 g Subst. gaben 22,10 cm³ N₂ (16°, 722 mm)
 C₁₄H₁₆O₂N₂ Ber. C 68,85 H 6,55 N 11,47%
 Gef. „ 68,67 „ 6,50 „ 11,46%

Perchlorat: Wird das Ausgangsmaterial in 20-proz. Überchlorsäure unter Erwärmen aufgelöst, so fällt nach dem Erkalten das Salz in schwach gelben Nadelchen aus.

20,565 mg Subst. gaben 9,470 mg AgCl
 C₁₄H₁₇O₆N₂Cl Ber. Cl 10,30 Gef. Cl 11,30%

Anlagerung von Dimethylsulfat: *α*-Cyan-p-dimethylamino-zimtsäure-äthylester wurde mit überschüssigem Dimethylsulfat auf dem Wasserbade erwärmt, wobei er sich nach kurzer Zeit mit dunkelbrauner Farbe löste. Nach dem Erkalten erstarrte die Lösung zu einem gelbbraunen Krystallbrei, der abgesaugt und auf Ton abgepresst wurde. Die Masse besteht zum grossen Teil aus unverändertem Ausgangsmaterial. Das neue Anlagerungsprodukt konnte mit warmem Wasser extrahiert werden, nach dem Eindunsten der wässrigen Lösung wurde die ausgeschiedene Substanz aus einer Mischung von Methylalkohol und Essigester mehrmals umkrystallisiert. Man erhält derbe, ganz schwach gelblich gefärbte Prismen, deren Smp. bei 197° liegt. Schwer löslich in Benzol und Essigester, leicht in Wasser und Methylalkohol.

0,1990 g Subst. gaben 13,10 cm³ N₂ (9°, 736 mm)
 0,2059 g Subst. gaben 0,1260 g BaSO₄
 C₁₆H₂₂O₆N₂S Ber. N 7,57 S 8,64%
 Gef. „ 7,63 „ 8,40%

¹⁾ B. 50, 637 (1917).

Anlagerung von Dimethylsulfat an Dimethylamino-benzalaceton.

Zum Vergleich wurde auch das in der vorhergehenden Arbeit beschriebene Dimethylamino-benzalaceton mit Dimethylsulfat behandelt. Beim Erwärmen der Base mit überschüssigem Dimethylsulfat auf dem Wasserbade trat nach kurzer Zeit Lösung ein, nach dem Erkalten erstarrte sie zu einem grauen Krystallkuchen. Nach dem Absaugen, Abpressen und Trocknen wurde aus einer Mischung von Methylalkohol und Essigester umkrystallisiert. Das Additionsprodukt bildet ganz weisse, zu Büscheln vereinigte, mikroskopisch kleine Prismen vom Smp. 202°. Die Löslichkeit ist dieselbe wie bei dem vorhergehenden Körper.

0,2787 g Subst. gaben 10,30 cm³ N₂ (11°, 736 mm)

0,1336 g Subst. gaben 0,0991 g BaSO₄

C₁₄H₂₁O₅NS Ber. N 4,44 S 10,15%

Gef. „ 4,25 „ 10,18%

Beim Erwärmen mit Natronlauge nahm die Lösung eine bräunliche Farbe an, blieb aber vollkommen klar. Der Körper liess sich leicht hydrieren, ein Beweis dafür, dass die Addition am Stickstoff stattgefunden hatte. 7 g des Anlagerungsproduktes in wässriger Lösung mit Nickelkatalysator geschüttelt, absorbierten 900 cm³ Wasserstoff, d. h. 85% der zur völligen Absättigung zweier Doppelbindungen nötigen Menge.

α-Cyan-p-dimethylamino-zimtsäure. VII.

Der pulverisierte Ester wurde auf dem Wasserbade mit 30-proz. Natronlauge so lange erwärmt, bis die orange gefärbte Krystallmasse hellgelb gefärbt war. Eine geringe Ammoniakentwicklung liess sich nicht vermeiden. Dann wurde mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure ganz schwach angesäuert. Der ausgefällte orangerote dicke Krystallbrei wurde abgenutscht, getrocknet und zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Die freie Säure krystallisiert in orangefarbenen, verfilzten Nadelchen vom Smp. 212°. Sie ist leicht löslich in Aceton und Essigester, sowie auch in verdünnter Sodalösung.

0,1891 g Subst. gaben 21,70 cm³ N₂ (13°, 732 mm)

C₁₂H₁₂O₂N₂ Ber. N 12,96 Gef. N 12,99%

Wird der Ester längere Zeit mit Natronlauge auf dem Wasserbade erwärmt, so tritt starke Ammoniakentwicklung auf, wird er der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, so geht dabei reiner Dimethylamino-benzaldehyd über.

4,550 mg Subst. gaben 12,09 mg CO₂ und 2,94 mg H₂O

0,1869 g Subst. gaben 15,45 cm³ N₂ (14°, 741 mm)

C₉H₁₁NO Ber. C 72,48 H 7,38 N 9,40%

Gef. „ 72,47 „ 7,23 „ 9,44%

α-Dimethylamino-benzyl-β-amino-propionsäure. VIII.

Der Cyanester konnte unter gewöhnlichem Druck auch in der Wärme nicht hydriert werden, der Versuch musste unter hohem

Druck und bei höherer Temperatur durchgeführt werden. 20 g des Esters wurden in einer Mischung von 250 cm³ Alkohol, 250 cm³ Essigester und 50 cm³ Wasser durch Erwärmen aufgelöst und in einer Druckbombe mit 60 g Nickelkatalysator unter einem Wasserstoffdruck von 80 Atm. bei einer Durchschnittstemperatur von 40—50° 5 Stunden lang geschüttelt. Da auch in diesem Falle die Hydrierungsprodukte sehr leicht löslich sind, können ebenso gut 40 g Ausgangsmaterial mit derselben Menge Lösungsmittel verwendet werden, obgleich anfänglich nur zum Teil Lösung stattfindet. Nach 4 Stunden war der Druck auf 40 Atm. gesunken (für 40 g Substanz und 550 cm³ Lösungsmittel) und beim Schütteln während einer weiteren Stunde fand keine Druckabnahme mehr statt. Die vom Katalysator abgesaugte, schwach gelbgrün gefärbte Lösung wurde der Destillation mit Wasserdampf unterworfen bis zur völligen Vertreibung des Lösungsmittels. Das im Kolben abgeschiedene gelbe Öl wurde dann mit Äther aufgenommen, die Lösung getrocknet und der Äther abdestilliert. Es blieb ein dickflüssiges, gelbgrünes, in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht lösliches Öl zurück. Da alle Versuche, dieses Öl entweder zu destillieren oder in Form eines schwer löslichen Salzes zu reinigen, erfolglos waren, verfahren wir entsprechend den Angaben von *Rupe* und *Pieper*¹⁾, wie bei der Aufarbeitung des Hydrierungsproduktes des Benzyldien-cyanessigesters, in der Voraussetzung, es sei auch in diesem Falle eine *Schiff'sche* Base entstanden. Das Öl wurde mit 3-proz. Salzsäure während 3 Stunden gekocht, dann mit Natronlauge alkalisch gemacht und ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Äthers blieb eine geringe Menge einer zähen, braunen, undestillierbaren Paste zurück. Wohl konnte daraus mit Semicarbazid ein in glänzend weissen Nadelchen krystallisierender Körper isoliert werden, aber die Analyse stimmte nicht mit dem Semicarbazon des erwarteten Aldehydes überein. Die ausgeätherte alkalische Lösung wurde dann mit Salzsäure genau neutralisiert und auf dem Wasserbade eingeeengt, bis ausser der abgeschiedenen Aminosäure auch Kochsalz auszukrystallisieren begann. Nach dem Erkalten wurde abfiltriert, der Rückstand zur Entfernung des Kochsalzes mit wenig Wasser gewaschen und die Säure dann mehrfach aus Wasser unter Verwendung von Tierkohle umkrystallisiert. Sie bildet weisse, verfilzte Nadelchen vom Smp. 235°, die in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind.

0,1028 g Subst. gaben 11,45 cm³ N₂ (12°, 733 mm)

C₁₂H₁₈O₂N₂ Ber. N 12,61 Gef. N 12,68%

Kupfersalz: Die Aminosäure wurde in heissem Wasser aufgelöst und mit Kupferacetatlösung in geringem Überschuss versetzt. Sofort fiel das schön blau gefärbte Kupfer-

¹⁾ Helv. 12, 647 (1929).

salz aus, das infolge seiner Schwerlöslichkeit aus keinem Lösungsmittel umkrystallisiert werden konnte. Wie die Analyse jedoch zeigt, war das Salz genügend rein.

0,1241 g Subst. gaben 11,60 cm³ N₂ (10°, 738 mm)

0,1672 g Subst. gaben 0,0262 g CuO

C₂₄H₃₄O₄N₄Cu Ber. N 11,06 Cu 12,57%

Gef. „ 10,82 „ 12,52%

5-Dimethylamino-benzyl-hydrouracil. IX.

Zur weiteren Charakterisierung der Aminosäure wurde die Einwirkung von Cyansäure untersucht.

2 g der Aminosäure wurden in Wasser gelöst und dann mit 2 g Kaliumcyanat (das Dreifache der berechneten Menge) versetzt¹⁾. Die Lösung wurde einige Stunden stehen gelassen und dann zur Trockne eingedampft. Nach dem Aufnehmen in 20-proz. Salzsäure wurde nochmals zur Trockne eingedampft, darauf in Wasser gelöst, mit Soda schwach alkalisch gemacht und der weisse Niederschlag abfiltriert. Aus Alkohol umkrystallisiert erhält man das Uracil als feines Krystallpulver vom Smp. 237°, das ziemlich schwer löslich in Alkohol ist, sehr schwer löslich in Essigester und Benzol.

0,1493 g Subst. gaben 22,00 cm³ N₂ (9°, 736 mm)

C₁₃H₁₇O₂N₃ Ber. N 17,00 Gef. N 17,08%

1-Phenyl-7-p-dimethylamino-phenyl-1,3,6-heptatrien-5-on. X.

Man löst 40 g Dimethylamino-benzalaceton in 300 cm³ Alkohol auf und giesst dazu die äquivalente Menge (28 g) Zimtaldehyd und einige cm³ Natronlauge, zur Beschleunigung der Kondensation erwärmt man auf etwa 40°. Nach kurzer Zeit beginnt das Reaktionsprodukt sich aus der dunkelroten Lösung abzuscheiden, und nach einigem Stehen ist das Becherglas von einem dicken Krystallbrei erfüllt, der gut von der Mutterlauge abgesaugt und dann auf Ton getrocknet wird. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus einer Mischung von Alkohol und Benzol bildet der Körper intensiv rote, verfilzte Nadelchen vom Smp. 150°. Er ist leicht löslich in Benzol, ziemlich schwer löslich in Alkohol und Essigester.

4,760 mg Subst. gaben 14,47 mg CO₂ und 3,01 mg H₂O

0,2073 g Subst. gaben 8,30 cm³ N₂ (9°, 733 mm)

C₂₁H₂₁ON Ber. C 83,17 H 6,93 N 4,62%

Gef. „ 82,93 „ 7,02 „ 4,62%

Chlorhydrat: Wird das ungesättigte Keton auf einem Uhrglas mit verdünnter Salzsäure verrieben, so tritt unter Salzbildung allmählich eine Änderung der Farbe ein. Das Chlorhydrat hat eine schön grüne Farbe. Es ist sehr unbeständig und wird beim Trocknen gelbgrün. Versucht man das Salz durch Lösen in heisser verdünnter Salzsäure darzustellen, so erhält man nur schmierige Produkte.

3,166 mg Subst. gaben 1,279 mg AgCl

C₂₁H₂₂ONCl Ber. Cl 10,48 Gef. Cl 10,02%

Jodmethylat: 5 g Base, 10 cm³ Methylalkohol und 4 g Methyljodid werden während 4 Stunden im Einschlussrohr im kochenden Wasserbade erhitzt. Nach dem

¹⁾ Helv. 12, 648 (1929).

Erkalten hat sich ein brauner Krystallbrei abgeschieden. Man krystallisiert mehrfach aus Methylalkohol um und erhält hellockerfarbige, warzige, undeutliche Krystalle vom Smp. 175°.

5,625 mg Subst. gaben	0,1739 cm ³ N ₂ (17°, 706 mm)
17,99 mg Subst. gaben	9,270 mg AgJ
C ₂₂ H ₂₄ ONJ	Ber. J 28,52 N 3,15%
	Gef. „ 27,85 „ 3,31%

Katalytische Hydrierung zu Phenyl-n-butyl-p-dimethylamino-phenyl-äthyl-eton. XI.

Zu 20 g des dreifach ungesättigten Aminoketons in einer Mischung von 250 cm³ Alkohol, 250 cm³ Essigester und 50 cm³ Wasser wurden 20 g Nickelkatalysator gegeben, worauf unter Schütteln hydriert wurde. Trotzdem der Körper nur teilweise gelöst war, wurde der Wasserstoff doch mit grosser Geschwindigkeit aufgenommen, mit der Wasserstoffabsorption schritt auch die Auflösung des unhydrierten Körpers weiter. Nach etwa 25 Minuten, als die zur Absättigung von drei Doppelbindungen nötige Wasserstoffmenge von 4,750 Litern aufgenommen war und sich auch die Aufnahmegeschwindigkeit plötzlich verlangsamte, wurde die Hydrierung abgebrochen. Die fast farblose, vom Katalysator getrennte Lösung wurde zur Vertreibung des Lösungsmittels der Destillation mit Wasserdampf unterworfen und das im Kolben abgeschiedene gelbliche Öl in Äther aufgenommen. Nach dem Verjagen des Äthers wurde der Rückstand zur Reinigung in üblicher Weise in das Semicarbazon übergeführt, dieses zweimal aus Alkohol umkrystallisiert und dann mit verdünnter Oxalsäurelösung 25 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Das Keton wurde mit Ammoniak abgeschieden, mit Äther ausgezogen und nach dem Abdampfen des Äthers der ölige Rückstand im Hochvakuum destilliert. Zwischen 172 und 175° unter einem Druck von 0,05 mm ging ein schwach gelb gefärbtes, dickes Öl über, das nach einiger Zeit unter Bildung farbloser Prismen fest wurde; nach kurzem Stehen aber verwandelte es sich in ein rotes, basisch riechendes Öl; es löst sich farblos in verdünnter Salzsäure, Ammoniak fällt ein weisses Öl aus.

0,3006 g Subst. gaben	11,80 cm ³ N ₂ (9°, 740 mm)
C ₂₁ H ₂₇ ON	Ber. N 4,53 Gef. N 4,57%

Semicarbazon: Das oben erwähnte, zur Reinigung des Ketons dargestellte Semicarbazon krystallisiert in weissen Prismen vom Smp. 105°, leicht löslich in Essigester, Benzol und Aceton, weniger leicht in Alkohol.

0,1274 g Subst. gaben	16,90 cm ³ N ₂ (8°, 731 mm)
C ₂₂ H ₃₀ ON ₄	Ber. N 15,30 Gef. N 15,33%

1-Phenyl-9-p-dimethylamino-phenyl-1,3,5,8-nonatetraen-7-on. XII.

20 g Dimethylamino-benzalacetone werden in 150 cm³ Alkohol gelöst und mit 17 g Phenyl-pentadienal (das man aus Zimtaldehyd

und Acetaldehyd nach der Vorschrift von *D. Vorländer*¹⁾ darstellte) versetzt. Dann gibt man einige cm³ Natronlauge zu und erwärmt gelinde. Man verfährt genau wie bei der oben beschriebenen Kondensation von Dimethylamino-benzalaceton mit Zimtaldehyd. Das rote Kondensationsprodukt wird aus Benzol mehrmals umkrystallisiert, der reine Körper schmilzt bei 184° und bildet kleine, etwa granatrote oder zinnoberrote Prismen. Die Farbe ist deutlich dunkler als die des dreifach ungesättigten Ketons. Er ist schwer löslich in Alkohol, Essigester und Benzol.

Katalytische Hydrierung zum Phenyl-hexyl-p-dimethylamino-phenyl-äthyl-ke-ton. XIII.

Eine Suspension von 20 g des vierfach ungesättigten Amino-ketons in 500 cm³ Alkohol und 50 cm³ Wasser wurde mit 20 g Nickel-katalysator versetzt und unter Schütteln bei einer Temperatur von 60° hydriert. Bei gewöhnlicher Temperatur verlief die Hydrierung äusserst langsam, wohl infolge der geringen Löslichkeit der Substanz im kalten Lösungsmittel. Sobald aber erwärmt wurde, war die Geschwindigkeit der Wasserstoffabsorption befriedigend. Als die zur Sättigung von vier Lückenbindungen erforderliche Wasserstoffmenge von 5,850 Litern aufgenommen und auch eine starke Abnahme der Absorptionsgeschwindigkeit zu konstatieren war, wurde abgebrochen. Das vom Katalysator und Lösungsmittel getrennte gelbe Öl wurde darauf mit *Beckmann*'scher Lösung behandelt, um den vielleicht in geringer Menge entstandenen Alkohol zu oxydieren. Da es nicht gelang, ein Semicarbazon darzustellen, wurde der ölige Rückstand mit Oxalsäurelösung verrieben, wobei ein schwerlösliches, weisses Oxalat entstand, das sich durch Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol rein erhalten liess. Das Salz wurde darauf in Wasser suspendiert, mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht, das ausgeschiedene Keton ausgeäthert und nach dem Verjagen des Äthers der ölige Rückstand im Hochvakuum destilliert. Bei 187° unter einem Druck von 0,1 mm ging ein schwach gelb gefärbtes Öl über, das nach kurzer Zeit zu einer fast farblosen Krystallmasse erstarrte. Smp. 27—28°.

5,088 mg Subst. gaben 15,285 mg CO₂ und 4,27 mg H₂O

0,2078 g Subst. gaben 7,20 cm³ N₂ (9°, 746 mm)

C ₂₃ H ₃₁ ON	Ber. C 81,90	H 9,27	N 4,15%
	Gef. „ 81,93	„ 9,33	„ 4,07%

Saures Oxalat: Es krystallisiert in weissen, verfilzten Nadelchen vom Smp. 105°. Schwer in Wasser löslich, dagegen leicht in Alkohol.

0,1805 g Subst. gaben 5,10 cm³ N₂ (9,5°, 744 mm)

C ₂₅ H ₃₃ O ₅ N	Ber. N 3,28	Gef. N 3,30%
--	-------------	--------------

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

¹⁾ B. 62, 541 (1929).

Über hochpolymere Verbindungen.

58. Mitteilung¹⁾).

Über die Strömungsdoppelbrechung von Eiweisslösungen

von Gundo Boehm und Rudolf Signer.

(1. XI. 31.)

Die vorliegenden Untersuchungen der Strömungsdoppelbrechung von Eiweisslösungen, die sich auf die Ergebnisse von *R. Signer* über die Strömungsdoppelbrechung der Molekelkolloide stützen²⁾, haben die Aufgabe, über die Form der gelösten Partikel und die Abhängigkeit dieser Form von äusseren Bedingungen Auskunft zu geben, insbesondere zu klären, ob der bisherigen Einteilung der Proteine in Albumine, Globuline usw., die nach deren Verhalten in Lösungen erfolgte, auch sterisch etwas besonderes zugrunde liegt³⁾.

Die Untersuchung bezweckt nicht, die Frage zu entscheiden, ob die gelösten Partikel Molekeln oder „Mizellen“ sind. Das ist ein Reservat der Hochpolymeren-Forschung, die durch systematische Synthese von niedrig-polymeren zu höchstpolymeren Verbindungen, durch Prüfung der Viskositätseigenschaften solcher polymer-homologer Reihen Aussagen darüber machen kann⁴⁾. Ein solcher Aufbau derart grosser Molekeln ist bei Eiweisskörpern heute nicht möglich. Schlüsse, ob Molekel- oder Assoziationskolloide⁵⁾ vorliegen, sind deshalb nur mit Vorbehalt aus weitgehenden Analogien möglich.

Die Brauchbarkeit der Strömungsdoppelbrechung als physikalische Methode zur Klärung sterischer Verhältnisse setzt relative Eindeutigkeit der Ergebnisse im Vergleich zu anderen, schon angewendeten physikalischen Untersuchungsmethoden voraus. Diese sind, hier tabellarisch zusammengestellt, zunächst zu diskutieren:

I. Mechanische Methoden.

- 1) Viskosität. Viskositätsanomalien: „Elastizität“.
- 2) „Spreitungsversuche“.
- 3) Oberflächenspannung.
- 4) Ultrazentrifuge.

II. Optische Methoden.

- 1) Ultramikroskop.
 - 2) Streulichtanalyse: Dityndallismus, Gans-Effekt.
 - 3) Magnetische, elektrische Doppelbrechung
 - 4) Strömungsdoppelbrechung.
- } (event. mit Dichroismus).

¹⁾ 56. Mitt. B. **64**, 2721 (1931). 57. Mitt. Z. physikal. Ch. (im Druck).

²⁾ *Signer*, Z. physikal. Ch. [A] **150**, 257 (1930).

³⁾ *Boehm und Signer*, B. ges. Physiol. **61**, 339 (1931).

⁴⁾ *Staudinger*, Z. angew. Ch. **42**, 69 (1929); ferner *Staudinger*, Z. physikal. Ch. [A] **153**, 391 (1931).

⁵⁾ *Staudinger*, B. **59**, 3029 (1926); ferner B. **62**, 2904 (1929); Koll. Z. **51**, 71 (1930); Koll. Z. **53**, 20 (1930).

III. Elektrische Methoden.

1) Dielektrisches Verhalten.

Aus der Viskosität, bzw. den Viskositätsanomalien, der „Elastizität“, sind lediglich bei bewiesenen Molekelkolloiden weitgehende Schlüsse auf Form und Grösse möglich; die Berechnungen aus Spreitungsversuchen¹⁾ und aus der Oberflächenspannung²⁾ geben heute noch sehr unsichere Werte, während aus der Ultrazentrifugierung zwar die Monodispersität bzw. deren Fehlen mit Sicherheit, die Abweichung von der Kugelform aber nur unter recht vereinfachenden Annahmen feststellbar ist³⁾. Von den als optisch bezeichneten Methoden versagt bei Eiweisslösungen das Ultramikroskop prinzipiell völlig, ebenso auch der Dityndallismus, während der kürzlich auf Eiweisslösungen angewendete *Gans*-Effekt nur sehr unsichere Resultate fördert, da Vergrösserungen der Teilchen und ihre Abweichung von der Kugelform gleichsinnig wirken⁴⁾. Die magnetische und elektrische Doppelbrechung ist heute bei Eiweisslösungen noch nicht studiert worden; in gewisser Richtung würde sie grundsätzliche Resultate versprechen, worauf hier nicht einzugehen ist. Die Klärung der dielektrischen Eigenschaften der in Frage stehenden Lösungen, die sich jetzt anbahnt, kann heute zu einer Schlussfolgerung auf Form und Grösse der Partikel durchaus noch nicht verwendet werden⁵⁾. Es bleibt zu prüfen, ob die Entstehungsursachen der Strömungsdoppelbrechung genügend geklärt sind, um Abschliessendes bei Eiweisslösungen ermitteln zu können.

Die Strömungsdoppelbrechung.

Die Strömungsdoppelbrechung ist ein Sonderfall der sogenannten akzidentellen Doppelbrechung in einem sonst isotropen flüssigen Medium, die sowohl durch mechanische Einflüsse, d. h. durch ein Strömungsgefälle, wie auch durch magnetische und elektrische Einwirkungen entstehen kann. Es ist grundsätzlich zwischen Strömungsdoppelbrechungen in einheitlichen Flüssigkeiten und in Lösungen zu unterscheiden. Die erstere, die theoretisch und experimentell neuerdings recht weitgehend geklärt worden ist, bleibt hier ausser Betracht⁶⁾. Die Strömungsdoppelbrechungen der Lösungen (in

¹⁾ Gortner und Grendel, *Bioch. Z.* **201**, 391 (1929); Zocher und Stiebel, *Z. physikal. Ch. [A]* **147**, 432 (1930).

²⁾ Lecomte de Nouy, *Equilibres superficiels des solutions colloïdales*, Paris 1929. — Herčik, *Koll. Z.* **56**, 1 (1931).

³⁾ Svedberg, *Koll. Z.* **51**, 10 (1930).

⁴⁾ Ettisch, Sachsse und Lange, *Bioch. Z.* **230**, 93 (1931).

⁵⁾ Wymann, *J. Biol. Chem.* **90**, 443 (1931); Fricke, *Koll. Z.* **56**, 166 (1931); Gallay, *Koll. Z.*, **57**, 1 (1931).

⁶⁾ Vorländer und Walter, *Z. physikal. Ch.* **118**, 1 (1925); Raman und Krishnan, *Phil. Mag.* **5**, 769 (1928); ferner Vorländer und Kirchner, *Z. physikal. Ch. [A]* **152**, 47 (1931).

denen die Strömungsdoppelbrechung durch die gelösten Partikel zustande kommt) setzen prinzipiell solche Solutionen voraus, bei denen die gelösten Teilchen im Verhältnis zu den Partikeln des Lösungsmittels sehr gross sind, d. h. Lösungen mit Assoziations- (Mizell-) oder Molekelkolloidteilchen.

Die Literatur über die Strömungsdoppelbrechung in solchen Systemen ist umfangreich, die Ansichten über ihr Zustandekommen sehr verschieden. Grundsätzlich ist die entstehende Anisotropie — abgesehen von einem eventuellen Dichroismus — durch zwei Grössen gekennzeichnet:

- a) Grösse des Gangunterschiedes auf die Einheit der Schichtdicke berechnet;
- b) Auslöschungsrichtung, in diesem Fall Ausrichtungswinkel zum Strömungsgefälle. Winkel: ψ = „Kreuzwinkel“ = Einstellwinkel¹⁾.

Die Grösse a) und ihr Zusammenhang mit Teilchenform oder den mechanischen Faktoren haben für unsere Fragestellung völlig ausser Betracht zu bleiben, die Verhältnisse liegen viel zu kompliziert.

Bezüglich der Grösse b), dem Ausrichtungswinkel zum Strömungsgefälle, der in zahlreichen früheren Arbeiten als zwischen 45^0 und 90^0 liegend erkannt wurde, ist eine genauere Besprechung erforderlich, da dessen Verhalten zu weit auseinandergehenden Ansichten über die Strömungsdoppelbrechung geführt hatte. Die Meinungen lassen sich wie folgt in drei Gruppen zusammenfassen:

1. Die Lösung bildet eine elastische deformierbare Einheit — etwa wie Glas — die entstehende Strömungsdoppelbrechung ist als Spannungsdoppelbrechung — „photoelastischer Effekt“²⁾ anzusehen³⁾.

2. In der Lösung findet eine Orientierung statt (eventuell im Winkel von 45^0 oder 90^0). Gleichzeitig ist die Lösung wegen des Zusammenhaltes der Kolloidteilchen (durch „Fernkräfte“ oder „Verhakungen“) als eine gewisse Einheit anzusehen. Scherende Kräfte, die an den gelösten Teilchen angreifen, deformieren dieselben. Es resultiert eine Orientierungsdoppelbrechung, die in unbekanntem Umfang von Spannungsdoppelbrechung — dem „photoelastischen Effekt“ — überlagert⁴⁾ ist⁵⁾.

3. In der Lösung ergibt sich unter dem Einfluss des Strömungsgefälles eine Orientierung. Die Scherkräfte sind nicht imstande, eine elastische Deformation der gelösten Teilchen zu erzielen. Die Doppelbrechung ist eine reine Orientierungsdoppelbrechung, die entweder dadurch zustande kommt, dass jedes Teilchen selbst anisotrop ist

¹⁾ Durch diesen Winkel ist auch der Charakter der Doppelbrechung festgelegt (Optisch positiv oder negativ).

²⁾ v. Muralt und Edsall, J. Biol. Chem. **89**, 322, 367 (1930).

³⁾ Kundt, Wied. Ann. **13**, 110 (1881); de Metz, Wied. Ann. **35**, 497 (1888); Umlauf, Wied. Ann. **45**, 306 (1892); Stokes, Trans. Phil. Soc. Cambridge **8** (1845).

⁴⁾ Freundlich, Stupelfeldt und Zocher, Z. physikal. Ch. **114**, 190 (1924).

⁵⁾ v. Muralt und Edsall, J. Biol. Chem. **89**, 322, 367 (1930).

oder dass durch Ausrichtung nur geometrisch anisodiametrischer Teilchen ein Mischkörper entsteht. Der Wert des Ausrichtungswinkels hängt überwiegend von der Anisodiametrie der Teilchen ab^{1) 2)}).

Die Strömungsdoppelbrechung kann zu einer molekular- bzw. aggregatmorphologischen Analyse verwertet werden, wenn die dritte Theorie zutrifft. Dies ist durch kritische Betrachtung der früher geäußerten Ansichten und Besprechung der Untersuchung an Modellsubstanzen zu begründen. Weiterhin ist zu erörtern, woran das Fehlen oder Vorhandensein eines überlagernden photoelastischen Effekts erkannt werden kann. Zunächst seien die drei Anschauungen besprochen:

1. Die erste Ansicht kann allgemein überhaupt nicht zutreffen. Die Forderung dieser Theorie ist ein Ausrichtungswinkel von 45° , der sich nur in Ausnahmefällen nachweisen lässt. Im übrigen spricht auch das gesamte übrige mechanische Verhalten von gewöhnlichen kolloidalen Lösungen gegen ihre Richtigkeit.

2. Die Widerlegung der zweiten Anschauung erfordert eine eingehendere Analyse. Ihre Entstehung verdankt sie einerseits einem Ansatz von *Schwedoff* und späteren Bearbeitern³⁾, andererseits der Übertragung seiner Ergebnisse durch *Freundlich* und Mitarbeiter auf die Befunde bei Vanadinpentoxyd bzw. Farbstoffsolen. Diese Autoren setzten voraus, dass die sogenannte Fließelastizität, d. h. die Abweichung vom *Hagen-Poiseuille*'schen Gesetz dadurch zu erklären sei, dass durch die ganze Lösung ein gewisser Zusammenhalt der Teilchen (durch Anziehungskräfte) besteht⁴⁾. Diese Voraussetzung ist heute nach den Ergebnissen der *Staudinger*-schen Schule für Lösungen von Molekelkolloiden hinfällig geworden⁵⁾. Die Abweichung vom *Hagen-Poiseuille*'schen Gesetz — die Elastizität — kann in Lösungen auch dadurch zustande kommen, dass sich die Wirkungssphären von sperrigen, d. h. sehr länglich gebauten Teilchen berühren. Später wurde von den gleichen Untersuchern festgestellt, dass ein Zusammenhang zwischen der messbaren Fließelastizität und dem Ausrichtungswinkel gar nicht zu bestehen braucht. Es zeigte sich an Benzopurpurinsolen, dass zwar mit zunehmendem Alter der Einstellwinkel immer mehr zunahm, dass aber weder der Wert der Viskosität noch der der Elastizität sich gleichlaufend veränderte⁶⁾.

¹⁾ *Zocher*, Z. physikal. Ch. **98**, 293 (1921).

²⁾ *Signer*, Z. physikal. Ch. [A] **150**, 257 (1930).

³⁾ *Schwedoff*, J. Phys. [3] **1**, 49 (1892); *Kraft* und *Zakrewski*, Krakauer Anzeiger **1904**, 508, 533; *Natanson*, Krakauer Anzeiger **1904**, 1; s. auch *Reiger*, Ann. Physik [4] **51**, 97 (1910).

⁴⁾ *Freundlich*, *Neukircher* und *Zocher*, Koll. Z. **38**, 46 (1926).

⁵⁾ *Staudinger*, B. **62**, 2924 (1929); Koll. Z. **51**, 88 (1930).

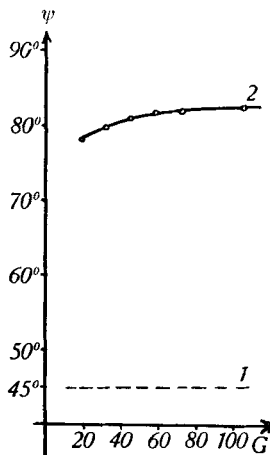
⁶⁾ *Freundlich*, *Neukircher* und *Zocher*, Koll. Z. **38**, 53 (1926).

Weiterhin ist die *Freundlich'sche* Annahme auch auf Grund der ultramikroskopischen Befunde ganz unverständlich. Das Vanadin-pentoxyd-Sol zeigt bei genügendem Alter äusserst dünne und sehr lange Nadeln, in den Farbstoffsolen sind lange Fäden zu sehen. Es ist nicht zu verstehen, wie diese Gebilde der Länge nach verzerrt werden sollen.

Stellt man dagegen alle Ergebnisse an derartigen Assoziationskolloiden zusammen, die bezüglich des Ausrichtungswinkels erhalten wurden, so ergibt sich, dass dieser Winkel vor allem eine Funktion der Teilchenlänge sein muss.

Bei Seifensolen, die äusserst lange Fäden besitzen, wird ein Einstellwinkel von 90° erzielt (*Zocher*)¹⁾.

Junge Vanadinpentoxyd-Sole (mit kurzen Teilchen) haben einen Einstellwinkel von 45° , alte Sole (mit sehr langen Teilchen) einen Winkel bis zu 90° . (Kurve 1.)



Kurve 1. Abhängigkeit des Einstellwinkels von Vanadinpentoxyd-Sol von Teilchenlänge und mechanischer Beanspruchung (gezeichnet nach Angaben von *Freundlich*, *Stapelfeldt* und *Zocher*, l. c.).

- 1) Junges V_2O_5 -Sol. Ausrichtungswinkel unabhängig von mechanischer Beanspruchung (ca. 45°).
- 2) Altes V_2O_5 -Sol. Geringeres Ansteigen des Ausrichtungswinkels mit der mechanischen Beanspruchung als bei Fadenmolekeln (vgl. Kurve 2).

Mit zunehmendem Alter nimmt bei Farbstoffsolen der Ausrichtungswinkel und die Teilchenlänge zu.

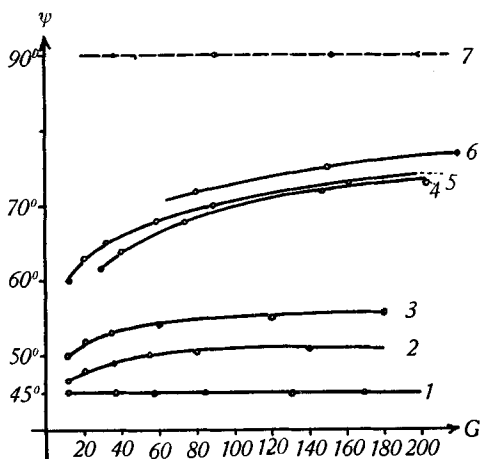
Eine mathematische Formulierung, die für derartige Systeme die Beziehungen von Teilchenform zu dem Ausrichtungswinkel wiedergibt, ist bei dem heutigen Stand der Kenntnisse nicht möglich und auch vorläufig nicht zu erwarten, da auch die einfachen hydrodynamischen Verhältnisse viel zu wenig erforscht sind.

¹⁾ *Zocher*, Z. physikal. Ch. **98**, 318 (1921).

3. Um unter solchen Umständen den bündigen Beweis zu führen, dass der Ausrichtungswinkel tatsächlich nur das Ergebnis einer gewissen Orientierung im Strömungsgefälle darstellt, muss auf empirisches Material zurückgegriffen werden können. Dies liegt heute in der Untersuchung des einen von uns (*Signer*) vor, der die Beziehungen zwischen Teilchenlänge und mechanischer Beanspruchung einerseits und Ausrichtungswinkel andererseits an Lösungen von nachweislich isolierten Fadenmolekeln verschiedener und bekannter Länge festgestellt hat, bei denen keine „Anziehungskräfte“ (es handelt sich um homöopolare Molekelkolloide¹⁾), noch viel weniger aber elastische Deformationen der Einzelteilchen in die Länge (bei einem Breite:Längeverhältnis wie 1:1000, bzw. mehr) statthaben können²⁾.

Hier hatte sich bezüglich des Ausrichtungswinkels folgendes ergeben²⁾.

Vergleichbar sind nur die Winkelwerte von einem bestimmten Gefälle ab: in diesem Fall treten Einflüsse der Gesamtviskosität im allgemeinen (der Konzentration im besonderen) praktisch völlig zurück (Kurve 2). Es zeigt sich dann: Der Ausrichtungswinkel ist eine Funktion der Anisodiametrie der Teilchen. Kurze Teilchen richten sich in 45° (bei allen Gefällen). Lange Teilchen richten sich in ca. 70° und darüber, je nach Länge der Fäden.



Kurve 2. Abhängigkeit des Einstellwinkels von Fadenmolekeln von der mechanischen Beanspruchung und der Fadenlänge. Abhängigkeit von der Fadenlänge allein von einem bestimmten Gefälle ab.

- 1) Kurze Fäden in Lösung. Poly-äthylenoxyd, M.-G. 3500.
- 2/3) Längere Fäden in Lösung. Poly-styrol, M.-G. 35,000 und 90,000.
- 4/5) Lange Fäden in Lösung. Poly-styrol, M.-G. 200,000 in zwei Konzentrationen.
- 6) Lange Fäden in Lösung. Poly-styrol. M.-G. 500,000.
- 7) Sehr lange Fäden in Lösung. Höchstpolymeres Poly-styrol? (gefunden bei Ovoglobulin).

¹⁾ *Staudinger*, B. **62**, 2893 (1929).

²⁾ *Signer*, Z. physikal. Ch. [A] **150**, 257 (1930).

Überlange Teilchen müssen sich — unabhängig von jedem Gefälle — im Winkel von 90° , d. h. in den Stromlinien, ausrichten.

Kugelförmige Teilchen können sich nicht ausrichten (Fig. 1)

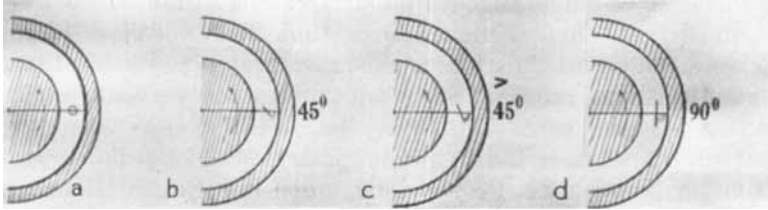


Fig. 1.

Einstellwinkel im Rotationsapparat (Winkel „ ψ “ zum Strömungsgefälle in Abhängigkeit von der Teilchenform.

- Kugelige Teilchen (Molekelkolloide oder Aggregate). Keine Orientierung (z. B. Ovalbumin).
- Kurze Fadenmolekeln oder Aggregate. Orientierung im Winkel von 45° (z. B. Poly-äthylendioxyd, Gelatine?).
- Lange Fadenmolekeln oder Aggregate. Orientierung im Winkel von über 45° bis gegen 90° (z. B. Poly-styrole, Myosin).
- Sehr lange Fadenmolekeln oder Aggregate. Orientierung im Winkel von 90° (z. B. Ovoglobulin, höchstpolymeres Poly-styrol?).

Der genaue Mechanismus der Ausrichtung ist unbekannt¹⁾²⁾; hierauf ist hier nicht einzugehen, da auch für diese Lösungen heute noch jede mathematische Theorie unmöglich ist.

Es erhebt sich die Frage, ob diese Ergebnisse auch auf Eiweisslösungen, die entweder Molekel- oder Assoziationskolloidteilchen enthalten, in denen also elastische Deformationen der Mizellen die optische Analyse der Teilchenform unmöglich machen können, übertragen werden dürfen.

Es ist zunächst auf die Argumente anderer Autoren einzugehen. *Freundlich* meint³⁾, dass möglicherweise in Solen genügender Viskosität grundsätzlich die Möglichkeit zu elastischer Deformation der Einzelteilchen gegeben sei: Unsere Untersuchungen an hochviskosen Albuminlösungen, deren kolloider Charakter unbestritten ist, zeigten keine Spur von Strömungsdoppelbrechung. Es gibt also kolloide Lösungssysteme ohne jeden photoelastischen Effekt.

v. Muralt glaubt⁴⁾ (für Myosinlösungen) eine Überlagerung durch den photoelastischen Effekt deshalb annehmen zu müssen, weil eine Sättigung der Strömungsdoppelbrechung anscheinend nicht zu erzielen sei: mit zunehmendem Gefälle würde zwar (nach der einen

¹⁾ *Zocher*, Z. physikal. Ch. **98**, 293 (1921).

²⁾ *Signer*, Z. physikal. Ch. [A] **150**, 257 (1930).

³⁾ *Freundlich*, *Stapelheldt* und *Zocher*, Z. physikal. Ch. **114**, 201 (1924).

⁴⁾ *v. Muralt* und *Edsall*, l. c. S. 367.

von ihm zur Diskussion gestellten Theorie) eine völlige Orientierung eintreten, der photoelastische Effekt aber ohne Grenzen weiter ansteigen. Untersuchungen von uns an verschiedenen Lösungen mit einer noch nicht veröffentlichten Apparatur zeigten, dass sich eine Sättigung der Strömungsdoppelbrechung erreichen lässt. Die Schlussfolgerung von *v. Muralt* entfällt damit.

Immerhin genügen diese Auseinandersetzungen noch nicht. Es war notwendig, experimentell das Bestehen einer „inneren“ freiwilligen Struktur bei Eiweisslösungen, die zur Spannungsdoppelbrechung führen kann — die sich eben durch die Viskositätsanomalien allein nicht zeigen kann — nachzuweisen, bzw. auszuschliessen: Durch unten genauer zu beschreibende Experimente an einer noch fliessenden Ovalbuminatgallerte liess sich zeigen, dass sich eine überlagernde Spannungsdoppelbrechung an einem besonderen Verhalten der Strömungsdoppelbrechung bemerkbar macht, von dem in normalen Lösungen von Eiweisskörpern (und auch hochpolymeren Modellsustanzen) nur Andeutungen zu sehen sind. Unter solchen Umständen glauben wir mit Gewissheit sagen zu können, dass in geeigneten Eiweisslösungen der Ausrichtungswinkel ganz überwiegend eine Funktion der Anisodiametrie der Teilchen darstellt, unabhängig davon, ob diese Teilchen isolierte Molekeln oder Mizellen sind.

Vor der Beschreibung der Methode und des experimentellen Materials sind noch einige Nebenfragen zu klären.

Bei den Teilchen ist auch mit plättchenförmigen Gebilden zu rechnen. Deren Nachweis würde nur durch den für Eiweisslösungen wohl grundsätzlich nicht möglichen Dityndallismus zu führen sein. In unserer Apparatur werden sie sich wie Fadenmolekeln verhalten¹⁾.

Weiterhin ist auch zu überlegen, ob die Achse der optischen Anisotropie mit der Längsachse der Molekel übereinzustimmen braucht, um aus dem Einstellwinkel die gewünschten Schlussfolgerungen ziehen zu können. (Das Gleiche ist auch für die synthetischen Hochpolymeren zu bedenken.) Wie eine einfache Überlegung zeigt, wird, falls alle Rotationen um die geometrische Achse möglich sind, der Einstellwinkel, der sich aus der Richtung der Auslöschung ergibt, nicht beeinflusst.

Schliesslich ist noch auf die Frage der Monodispersität einzugehen. Die für uns grundlegende Untersuchung an synthetischen Hochpolymeren ist eine Untersuchung an Substanzen, die nur ein durchschnittliches Molekulargewicht²⁾ haben, also polydispers sind. Dementsprechend glauben wir berechtigt zu sein, Schlussfolgerungen an Eiweisslösungen zu ziehen, bei deren Herstellung auf

¹⁾ Siehe z. B. *Frey*, Koll. Beihefte **20**, 209 (1925).

²⁾ *Staudinger*, B. **59**, 3022 (1926).

strenge Monodispersität kein Wert gelegt worden ist. Aus dem gleichen Grund haben wir auch auf die genaue Angabe des absoluten Wertes der Doppelbrechung¹⁾ bzw. des Wertes der sog. spezifischen Doppelbrechung der bei Hochpolymeren aus anderem Grunde besonderes Interesse besitzt, verzichtet.

Methoden.

Zur Herstellung des Strömungsgefälles kam eine Modifikation des schon lange bekannten Zylinderrotationsapparates²⁾ zur Verwendung, wie er auch bei der *Signer*-schen Arbeit³⁾ benutzt worden war. Wegen der Besonderheit der Eiweisslösungen war zunächst die Materialfrage zu klären. Die ideale Ganzglasapparatur bzw. eine Vorrichtung aus Edelmetall⁴⁾ kam aus Kostengründen nicht in Frage. Wir nahmen deshalb eine der sich jetzt mehr und mehr für biologische Zwecke einführenden Kunstharzsubstanzen — Elastolith⁵⁾ —, die neben leichter Bearbeitbarkeit und geringer Schwere der sich drehenden Teile (die in Elfenbein zu lagern sind) den Vorteil hat, sowohl auf Eiweisslösungen keinen denaturierenden Einfluss auszuüben, als auch hohen Säure- und Alkalikonzentrationen vollkommen standzuhalten. Geschehene Anfärbungen dieses Materials sind nicht mehr herauslösbar, wie ein Versuch gezeigt hat.

Bezüglich der Dimensionen der Gesamtapparatur ist auf die Arbeit von *Signer* zu verweisen. Die zu untersuchende Lösung befindet sich in dem Spalt zwischen dem festen Aussen- und rotierenden Innenzylinder. Das Strömungsgefälle in einem solchen Zwischenraum ist definiert⁶⁾. Durch drehbare Messingblenden mit exzentrischer Öffnung war jede Zone des Zwischenraumes zu untersuchen, der im übrigen zum Licht-Ein- und Austritt oben und unten mit einem mit Gummi ausgedichteten, möglichst spannungsfrei angelegten Deckglas verschlossen war. Der fest aufgelegte Deckel hatte eine Vorrichtung zur Entfernung von Luftblasen; der Aussenzylinder einen Kühlmantel und ein eingesetztes Thermometer zur Prüfung der Temperaturkonstanz (die Messungen erfolgten durchweg bei 18–20°).

Mit einer Grundplatte aus Metall war die gesamte Vorrichtung auf den drehbaren Objektisch eines Polarisationsmikroskops⁷⁾ aufgeschraubt; aus den am Rande des Tisches abzulesenden Winkelgraden war sofort auf den Ausrichtungswinkel zu schliessen (siehe unten). Die Übertragung der Rotation vom Motor durch Gummischnüre auf den Innenzylinder sorgte dafür, dass auch während der Bewegung ein Drehen der Gesamtapparatur zwischen den feststehenden gekreuzten Nikols⁸⁾ möglich war. Die Abstufung der Geschwindigkeiten⁹⁾ geschah durch Widerstände.

¹⁾ *Signer*, Z. physikal. Ch. [A] **150**, 257 (1930).

²⁾ *Kundt*, l. c. ³⁾ *Signer*, l. c.

⁴⁾ v. *Muralt* (J. Biol. Chem. **89**, 325 (1930)) machte auch mit platinisiertem Metall schlechte Erfahrungen; es bewährte sich verchromtes Metall.

⁵⁾ Hergestellt von der Fa. *Herold A.-G.*, Hamburg.

⁶⁾ *Signer*, l. c.

⁷⁾ Polarisationsmikroskop von *Leitz*; Stativ G. M.

⁸⁾ Nur bei optisch erheblich aktiven Substanzen wurde der Polarisator bis zur Wiedererreicherung der Dunkelheit nachgedreht. Der Einfluss der Rotation und damit der Ausrichtung auf die optische Aktivität bei Betrachtung senkrecht zur optischen Hauptachse ist fraglich, eine Abnahme der optischen Aktivität ist wahrscheinlich. Schon von *Kundt* wurde vergeblich nach irgendeinem Effekt gesucht. Das Zusammenwirken von optischer Aktivität und Doppelbrechung wurde von *Wiener* (Wied. Ann. **35**, 1 (1888)) und *Wedding* (Wied. Ann. **35**, 25 (1888)) für andere Fälle theoretisch und experimentell untersucht. In unserer Vorrichtung war festzustellen, dass durch Änderung der optischen Aktivität nur der Schwärzungsgrad des Absorptionsstreifens sich änderte. Eine Änderung der optischen Aktivität durch die Rotation könnte also bei unserer Messanordnung praktisch überhaupt nicht stören.

⁹⁾ Die Bestimmung der Tourenzahl erfolgte entweder durch direktes Abzählen oder nach Herabsetzung der Geschwindigkeit über eine Zahnradübertragung.

Die Beobachtung der Strömungsdoppelbrechung erfolgte durch die messbare Verschiebung des in einem geradsichtigen Spektroskop zu bemerkenden schwarzen Absorptionsstreifens, der in der bekannten Weise durch spektrale Zerlegung des Rot 1. Ordnung (bzw. Rot 3. Ordnung) (hergestellt durch ein passend eingeschobenenes Gipsplättchen) entsteht¹⁾. (Fig. 2). Da die Lage des Gipsplättchens und die Rotationsrichtung (Gegensinn des Uhrzeigers) ein für allemal festgelegt war, konnte sofort die stattgehabte Subtraktion bzw. Addition zu dem durch das Gipsplättchen hervorgerufenen Gangunterschied, damit Positivität bzw. Negativität des entstandenen anisotropen strömenden Gebildes ermittelt werden. Die Genauigkeit der Ablesung betrug ca. $2 m\mu$ Gangunterschied je nach Trübungsgrad der Lösung, d. h. Schärfe des Streifens — im Verhältnis zu empfindlichen Kompensatoreinrichtungen, eine nicht sehr erhebliche. Der Vorteil dieser Methode besteht jedoch darin, dass auch eine kurz dauernde überlagerte Spannungsdoppelbrechung sich an besonderer Bewegung des Streifens leicht messend verfolgen lässt, ebenso eine Inkonstanz des Ausrichtungswinkels.

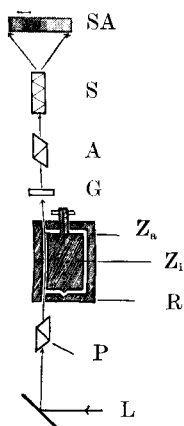


Fig. 2.

Apparat zur Untersuchung der Strömungsdoppelbrechung.

L = Lichtquelle.

P = Polarisator.

R = Rotationsapparat mit der zu untersuchenden Lösung.

Z_i = rotierender Innenzylinder.

Z_α = ruhender Aussenzylinder.

G = Gipsplättchen 1. oder 3. Ordnung.

A = Analysator.

S = geradsichtiges Spektroskop.

SA = Spektrum mit wanderndem Absorptionsstreifen.

Die Messung der Strömungsdoppelbrechung und des Ausrichtungswinkels geschieht zunächst durch Feststellung der Nullstellung, d. h. es wird die Hauptachse des anisotropen strömenden Gebildes mit der Schwingungsrichtung des Polarisators in Übereinstimmung gebracht. Schon geringe Abweichungen hiervon (Ablesegenauigkeit am Objektisch $\pm 1^\circ$) zeigte in dieser Stellung im allgemeinen (je nach der Konzentration der Lösungen) deutliches Wandern des Streifens nach rechts oder links. Durch Addition von 45° zum Wert des ermittelten Winkels wurde auf den maximalen Gangunterschied eingestellt.

Bezüglich der Bezeichnungen bei Beschreibung des experimentellen Materials ist zu bemerken, dass der Winkel ψ (der Ausrichtungswinkel), um vergleichbare Werte zu erhalten, stets nur von 45 bis 90° gezählt worden ist. Je nach positiver oder negativer Doppelbrechung, d. h. je nach der Ausrichtungslage der Richtung von $n_\gamma - n_\alpha$ ist sonst ein Winkel zu ermitteln, dessen Werte zwischen 45° und 90° bzw. 135° und 180° liegen können. Der Charakter der Doppelbrechung wird deshalb bei jeder Substanz besonders vermerkt. Bei stets gleichbleibender Rotation des Innenzylinders im Gegensinn des Uhrzeigers, ist der Winkel ψ entsprechend Fig. 1 definiert. In den angeführten Tabellen erscheinen weiterhin, abgesehen von einem Beispiel beim Ovoglobulin, weder die Werte der Tourenzahlen in Umdrehungen pro Sekunde, noch die Verschiebung des Adsorptionsstreifens in $m\mu$, die beide von Konstanten der Apparatur usw. abhängen. Statt

¹⁾ Kundt, l. c.

dessen wurden die aus der Tourenzahl und der Breite des Zwischenraumes zwischen Innen- und Aussenzylinder nach der Formel

$$G = \frac{2 \pi u r_i}{r_a - r_i}$$

berechneten Gefälle und der aus der Division des Gangunterschiedes durch die Schichtdicke ermittelte Wert $n_\gamma - n_\alpha$ angeführt, die beide mit allen ähnlichen Bestimmungen der Strömungsdoppelbrechung vergleichbar sind. Die Messungen der Viskosität geschahen durch Bestimmung der Auslaufzeiten (bei 20°) im Viskosimeter nach *Ubbelohde* (mit den üblichen Methoden kalibriert und geprüft) bei mit Quecksilbermanometer bestimmtem Druck. Für fast alle Messungen wurde ein einziges Viskosimeter benützt. Um jedoch einen Vergleich mit anderweitig ermittelten Werten zu ermöglichen, wurde abgesehen von einem Beispiel (beim Ovoglobulin) in den Tabellen und Kurven nur η_{rel} (anstatt des unhandlichen η_{abs}) angegeben bei $\eta_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ und ferner das mittlere Gefälle der Geschwindigkeit unter Fortlassung von Druck und Auslaufzeit. Bei den zumeist druckabhängigen Viskositäten ergeben sich in verschiedenen Viskosimetern verschiedene η_{rel} -Werte bei gleichem Druck, aber übereinstimmende Werte bei Beziehung auf gleiches Gefälle, das sich bekanntlich nach der Formel

$$G = \frac{8 v}{3 \pi r^3 t}$$

errechnet (s. *Kröpelin*^{1), Signer}²⁾).

Die p_{H} -Bestimmung geschah in der bekannten Weise vermittels einer modifizierten Anordnung nach *Michaelis* (Messung auf durch zwei Präzisionsstößelkästen zehnfach verlängertem Messdraht). Bei der Beschickung der gebräuchlichen U-Elektroden mit stehender H_2 -Blase wurde für CO_2 -Ausschluss gesorgt.

Auf die Technik der Darstellung und Handhabung der Eiweisslösungen wird bei den betreffenden Substanzen einzugehen sein.

Untersuchungsergebnisse.

Da die vorliegenden Untersuchungen unter einer Reihe von Problemstellungen vorgenommen wurden, sind im folgenden nicht nur die eigenen Ergebnisse an Eiweisslösungen dargestellt, sondern es wurden einerseits zur vorläufigen Vervollständigung aus der Literatur vorliegende Beobachtungen über Strömungsdoppelbrechung in Eiweisslösungen herangezogen und andererseits noch über vergleichende eigene Ermittlungen an bestimmten synthetischen hochpolymeren Substanzen berichtet. Die Fülle des Materials macht hier eine Disposition nach Fragestellung und Substanz notwendig:

A) Zur Klärung der Frage nach der Form der Eiweissteilchen in Lösungen wurde das gesamte Eierklar, dann dessen Komponenten: Ovomukoid, Ovoglobulin, Ovalbumin untersucht. Hierbei ergab sich der ausserordentliche Formunterschied zwischen Ovoglobulin- und Ovalbuminteilen. Dieser Befund wurde durch Besprechung der Literatur über die Strömungsdoppelbrechung von Gelatine und Myosinlösungen und Experimente an höchstpolymerem Poly-styrol ergänzt.

¹⁾ *Kröpelin*, Koll. Z. **47**, 294 (1929).

²⁾ *Signer*, l. c. p. 274.

B) Zur Klarstellung der Frage nach Formänderung der Eiweiss-
teilchen durch Reaktionsverschiebung in der Lösung wurde einerseits
mit Ovoglobulin, andererseits mit hochpolymerer Poly-acrylsäure
bzw. deren Natriumsalz experimentiert; ferner wurden einige Angaben
über das Verhalten von Myosin bei verschiedener Reaktion verwertet.

C) Zur Prüfung der Frage, inwieweit sich Effekte der Spannungs-
doppelbrechung bei der Strömungsdoppelbrechung bemerkbar machen
— inwieweit also eine „innere“ freiwillige Struktur der Lösungen vor-
liegt — wurden mehr und weniger stark alkalisierte Ovalbuminat-
systeme untersucht, bei denen sich neben der Orientierungsdoppel-
brechung leicht messbar der gesuchte photoelastische Effekt fand,
der in gewöhnlichen Eiweisslösungen nur in Andeutungen zu bemer-
ken ist.

D) Die für uns untergeordnete Frage nach der Existenz von
Fadenmolekeln in Eiweisslösungen wird bei Besprechung des Myosins
erörtert.

A. Form von gelösten Eiweisskörpern.

I. Untersuchungen am Eierklar.

Ausgangspunkt unserer Experimente bildete das uns besonders
interessierende native Eierklar, weil es einerseits drei Typen von
Eiweisskörpern: Ovalbumin, Ovoglobulin, Ovomukoid in sich ver-
einigt, andererseits wegen seiner ganz auffallenden Fähigkeit des
Fadenziehens von einem andern Untersucher¹⁾ erfolglos auf Strö-
mungsdoppelbrechung geprüft worden war. In der Literatur finden
sich im übrigen Feststellungen über Druckabhängigkeit der Vis-
kosität²⁾ und „Elastizität“³⁾ dieser Substanz.

Darstellung: Bei ganz frischen Eiern wurde das Eierklar abgetrennt, auf
schwarzer Unterlage die Hagelschnüre und sichtbaren Membranen entfernt und durch
mehrfaches Filtrieren durch Glasfilternutsche (Nr. 1) homogenisiert, alles unter Aus-
schluss von Wasser und Kohlendioxyd. Um eventuelle Fibrillen⁴⁾ zu entfernen, wurde
eine Filtration unter Druck durch grobes Filtrierpapier angeschlossen. Es resultierte
eine leichtgetrübte schwachgelbliche, völlig homogene, stark fadenziehende Flüssigkeit,
die ultramikroskopisch nur grobe unregelmässige Teilchen zeigte (p_H nach Literatur
7,6)⁵⁾.

Optische Untersuchung: Die optische Untersuchung ergab
ein verblüffendes Resultat; bei allen Gefällen — d. h. jeder Tourenzahl
— ist ein Ausrichtungswinkel von 90° festzustellen. Die Werte der
Doppelbrechung sind in Tabelle 1 zusammengestellt (Charakter der
Doppelbrechung: positiv).

¹⁾ Jochims, Bioch. Z. **203**, 142 (1928).

²⁾ Rothlin, Bioch. Z. **98**, 73 (1919).

³⁾ Freundlich und Seifritz, Z. physikal. Ch. **104**, 233 (1923).

⁴⁾ Heringa, Proc. Roy. Acad. Amsterdam **33**, 530 (1930).

⁵⁾ Baird, C. **1930**, I, 1712.

Viskosität: Das viskosimetrische Verhalten ergibt eine Druckabhängigkeit (siehe Tabelle 2).

Diskussion: Nach diesem Befund war bei den drei Komponenten auf Strömungsdoppelbrechung gleicher Art und Größenordnung zu prüfen, wenn nicht anzunehmen sein sollte, dass das ungestörte Gesamtsystem¹⁾ des Eierklars die Strömungsanisotropie bedingt.

II. Untersuchungen am Ovomukoid.

Dieser proteinähnliche Körper befindet sich zu 1,2% im Eierklar. Seine physikalischen Eigenschaften wurden bisher nicht geprüft, nur von einem Untersucher wurde die angebliche Fähigkeit des Fadenziehens in alkalischer Lösung vermerkt²⁾.

Tabelle 1.

Optische Untersuchung von Eierklar.

G	$(n_{\gamma} - n_{\alpha}) \cdot 10^{-6}$	ψ
433	0,065	90°
596	0,108	90°
1040	0,195	90°
1530	0,282	90°

Tabelle 2.

Viskosität von Eierklar.

G	η_{rel}
643	4,43
1550	4,08
4630	3,69
8240	3,52
18900	3,43

Tabelle 3.

Optische Untersuchung von Ovomukoid.
3-proz. Lösung in H₂O

G	$(n_{\gamma} - n_{\alpha}) \cdot 10^{-6}$	ψ
220	0,000	—
694	0,000	—
1840	0,000	—

Tabelle 4.

Viskosität von Ovomukoid.
3-proz. Lösung in H₂O.

G	η_{rel}
1470	1,29
2390	1,29
4300	1,27
7460	1,28

Tabelle 5.

Optische Untersuchung von Ovoglobulinlösung. Konz. ca. 0,8 g/100 cm³ H₂O

Umdrehungszahl	G	Gangunterschied in $m\mu$	$(n_{\gamma} - n_{\alpha}) \cdot 10^{-6}$	ψ
4,71	346	4	0,087	90°
9,4	692	7,5	0,162	90°
14,6	1070	11,5	0,249	90°
25,5	1880	18,0	0,390	90°

¹⁾ Bezüglich Serum siehe z. B. *Ettisch und Beck*, *Bioch. Z.* **172**, 7 (1926).

²⁾ *Handb. d. Biochem. Arbeitsmeth. v. Abderhalden* **2**, 1910; *Biochem. Handlexikon v. Abderhalden* **4**, 1911; *Handb. d. Biochemie v. C. Oppenheimer*, 2. Aufl., Bd. **1** u. **4**, 1924/25.

Tabelle 6.

Viskosität von Ovoglobulinlösung. Konz. wie in Tab. 5.

p	t	η_{abs}	η_{rel}	G
3,47	173,8	0,0250	2,49	1480
7,52	73,0	0,0227	2,26	3520
15,41	32,7	0,0209	2,08	7850
29,67	16,2	0,0200	1,98	16000

Darstellung: Die Darstellung geschah zum Teil nach *Willanen*¹⁾; bei erhöhter Temperatur wurde im verdünnten Eierklar die Gesamtmenge der Eiweissstoffe mit Essigsäure ausgefällt, das Filtrat bei Zimmertemperatur und Vakuum eingedampft. Es resultiert eine gelbliche Masse, die sich spielend in Wasser löst.

Optische Untersuchung: In ca. 3-proz. Lösung zeigt die optische Untersuchung bei allen Lagen und Gefällen keine Spuren von Anisotropie. (Tab. 3.)

Viskosität: Das viskosimetrische Verhalten — ohne Druckabhängigkeit — ist in Tabelle 4 zusammengestellt. Weitere Untersuchungen mit diesem Körper wurden nicht angestellt.

Diskussion: Nach der optischen und viskosimetrischen Prüfung können die Einzelteilchen dieser im übrigen chemisch wenig definierten Substanz nicht aus länglichen Gebilden bestehen.

III. Untersuchungen am Ovoglobulin.

Dieser Eiweisskörper befindet sich zu 0,7% im Eierklar¹⁾; nach *Svedberg*²⁾ ist derselbe polydispers (für uns bedeutungslos, siehe oben). Physikalische Daten wurden anscheinend von keiner Seite ermittelt.

Darstellung: Aus dem sorgfältig homogenisierten Eierklar wurde unter Turbinierung das Ovoglobulin mit dem gleichen Volumen gesättigter Ammoniumsulfatlösung gefällt und abzentrifugiert. In einigen Fällen wurde überdies mehrfach mit halbgesättigter Ammoniumsulfatlösung aufgeschwemmt und zentrifugiert, um Reste von Albumin und Mukoid zu entfernen. Längeres Auswaschen mit Wasser usw. ergab stets teilweise Denaturierung. (Auf die Herstellung von Fraktionen mit Kaliumacetat wurde grundsätzlich verzichtet.) Die Masse wurde zur Dialyse in eine Ganzglasapparatur (unter möglichstem Kohlendioxyd-Ausschluss) in Pergamenthülle gegen fließende 0,01-n. NaOH mit langsamer Innen- und Aussenrührung gebracht (gelegentlich mit Toluol überschichtet). Nach ca. 5 Tagen ist praktisch völlige Lösung eingetreten, die Aussenflüssigkeit war dann vollkommen frei von $\text{SO}_4^{''}$. Die gebildete Lösung hatte das Volumen des Eierklars, von dem ausgegangen war. Ihr Gehalt an Ovoglobulin war dementsprechend ca. 0,8%. Zur Beseitigung der gebildeten Gallertklumpen erfolgte unter sorgfältigem Ausschluss von Kohlendioxyd (schon Spuren genügen zur Trübung) mehrfache Filtration durch

¹⁾ Biochem. Handlexikon v. *Abderhalden* 4, 1911.

²⁾ *Svedberg*, Koll. Z. 51, 10 (1930).

Glasfilter und Filtrierpapier unter Druck. Die resultierende, völlig homogene Lösung besass ein p_H von ca. 11,3, d. h. alkalischer wie im Eierklar, aber eben elektrolytfrei; ultramikroskopisch waren je nach Alter nur ganz grobe, aber niemals längliche Teilchen zu bemerken.

Optische Untersuchung: Die optische Untersuchung förderte das erwartete Resultat: Die Übereinstimmung mit dem Eierklar ist qualitativ und quantitativ eine vollständige, bei allen Gefällen ist der Ausrichtungswinkel gleich 90° (Tab. 5). (Optischer Charakter: positiv.)

Tabelle 7.

Viskosität von Ovoglobulinlösung nach der opt. Untersuchung. s. Tab. 5.

G	η_{rel}
1430	2,46
3510	2,23
7690	2,05
16100	1,97

Tabelle 8.

Viskosität von Ovoglobulinlösung nach 24 Tagen. Konz. s. Tab. 5.

G	η_{rel}
1740	2,04
4360	1,88
9580	1,81

Tabelle 9.

Opt. Untersuchung von Ovoglobulinlösung. Konz. nur $\frac{2}{3}$ wie in Tab. 5.

G	$(n_\gamma - n_\alpha) \cdot 10^{-6}$	ψ
691	0,087	90°
1070	0,130	90°
1880	0,195	90°

Tabelle 10.

Viskosität von Ovoglobulinlösung. Konz. nur $\frac{2}{3}$ wie in Tab. 5.

G	η_{rel}
909	2,11
1710	1,97
4600	1,79
9190	1,73

Tabelle 11.

Opt. Untersuchung von Ovoglobulinlösung. Konz. nur $\frac{1}{2}$ wie in Tab. 5.

G	$(n_\gamma - n_\alpha) \cdot 10^{-6}$	ψ
1070	0,065	90°
1880	0,141	90°

Tabelle 12.

Viskosität von Ovoglobulinlösung. Konz. nur $\frac{1}{2}$ wie in Tab. 5.

G	η_{rel}
1150	1,43
2880	1,33
6300	1,30
12100	1,30

Tabelle 13.

Viskosität von Ovoglobulinlösung. Konz. nur $\frac{1}{4}$ wie in Tab. 5.

G	η_{rel}
912	1,85
2200	1,71
4970	1,60
10400	1,54

Tabelle 14.

Optische Untersuchung von Poly-styrol¹⁾. Pol.-Grad: ca. 5000²⁾. Konz. 2,08 g in 100 cm³ Toluol.

G	$(n_\gamma - n_\alpha) \cdot 10^{-6}$	ψ
78	0,271	72°
150	0,379	75°
238	0,498	77°
346	0,585	79°
695	1,13	82°
1170	1,69	83°
1880	2,93	84°

Tabelle 15.

Viskosität von Poly-styrol. Pol.-Grad: wie in Tab. 14.

a) Konz. 1,04% (in Toluol); b) Konz. 0,52% (in Toluol).

G	η_{abs}	η_{rel}	G	η_{abs}	η_{rel}
1160	0,0710	12,9	731	0,0342	5,8
2250	0,0618	10,5	3140	0,0248	4,2
5300	0,0502	8,5	6710	0,0225	3,8
17900	0,0372	6,3	14800	0,0201	3,4

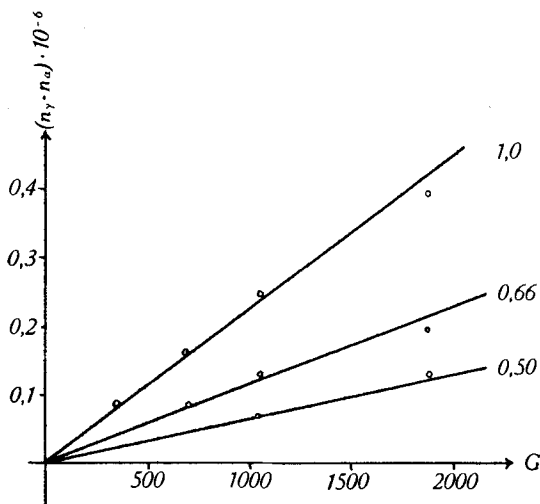
Viskosität: Das Verhalten der Viskosität ist tabellarisch (Tab. 6) zusammengestellt; es zeigt Druckabhängigkeit. Falls die Beschickung des Apparates unter Stickstoff vorgenommen worden war, hat auch sehr lange Rotation keinen Einfluss auf die Viskosität (siehe Tab. 7). Ein nennenswerter Abbau der Substanz durch die relativ starke Alkalität ist erst in 24 Tagen zu bemerken (siehe Tab. 8). Ein Abbau während der optischen und viskosimetrischen Untersuchung findet also praktisch nicht statt.

Die Erhebung dieses auffallenden Befundes machte eine Erweiterung der Beobachtung notwendig, um den Anschluss an die Feststellungen an synthetischen hochpolymeren Substanzen zu finden. Zunächst wurde die Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität und der Doppelbrechung ermittelt, die Ergebnisse sind in Tabellen 9—13 und Kurven 3 und 4 niedergelegt. Es ergibt sich dabei folgendes:

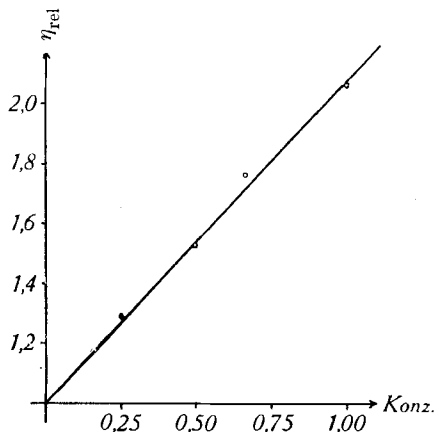
- Völlige Konstanz des Ausrichtungswinkels = 90°.
- Normaler Verlauf des Betrages der Doppelbrechung mit steigendem Gefälle (Kurve 3).
- Normaler Verlauf der Viskosität-Konzentrationskurve (Kurve 4).

¹⁾ Substanz von Dr. Heuer.

²⁾ Berechnet aus der Viskosität nach der Formel $\eta_{spez}/c = K_m \cdot M$. Vgl. Staudinger und Heuer B. 63, 227. 1930.



Kurve 3. Werte von $(n_{\gamma} - n_{\alpha}) \cdot 10^{-6}$ bei Ovoglobulinlösungen verschiedener Konzentration (vgl. Tab. 5, 9, 11).

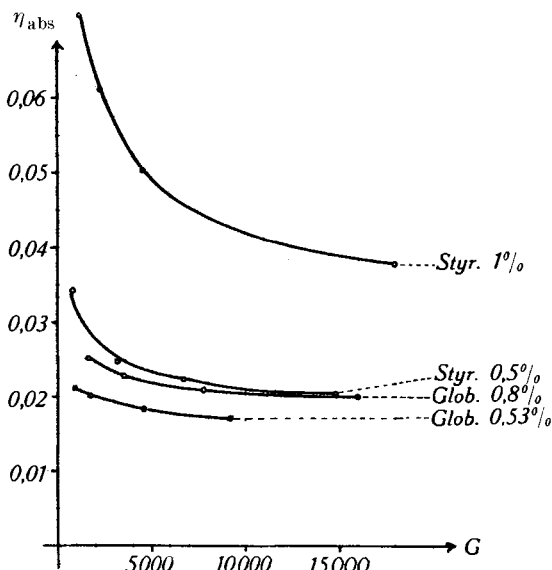


Kurve 4. Werte von η_{rel} von Ovoglobulinlösungen verschiedener Konzentration (vgl. Tab. 6, 10, 12, 13).

Dann wurde wegen des extremen Winkels 90° ein Vergleich mit dem zur Zeit höchstpolymeren Poly-styrol vorgenommen. Die Viskosität- und Doppelbrechungswerte sind in Tabelle 14 und 15 aufgezeichnet. Der Ausrichtungswinkel ist hierbei wie üblich eine Funktion des Gefälles; er ist aber nur bis auf 84° zu bringen. Der Anstieg der Doppelbrechung mit der Tourenzahl ist wie zu erwarten normal und mit dem Befund bei Ovoglobulin übereinstimmend.

Diskussion: Der Befund eines Winkels von 90° , unabhängig von allen mechanischen Einflüssen, ist abnorm. Er wurde sonst nur bei sehr gealtertem Vanadinpentoxyd-Sol (mit Eigenschaften von

Taktosolen¹⁾), ferner bei Seifensolen¹⁾), die ultramikroskopisch lange fädige Gebilde zeigen, gefunden. Die Feststellung, dass gewisse Farbstoffsole ebenfalls sich in 90° ausrichten, scheint nach späteren Ausführungen irrtümlich gewesen zu sein²⁾³⁾. Unter der Voraussetzung einer reinen Orientierungsdoppelbrechung — von photoelastischen Effekten war bei der optischen Untersuchung des Ovoglobulins nichts zu bemerken — ist der Befund nur mit äusserst langen Teilchen, die sich einfach in die Stromlinien legen, zu deuten. Nach den Erhebungen der *Staudinger*'schen Schule muss eine Lösung mit sehr langen Teilchen hohe Viskosität und Druckabhängigkeit der Viskosität (wegen der Sperrigkeit der Gebilde) zeigen. Beides ist beim Ovoglobulin zum Teil erfüllt. Ein gleichkonzentriertes Poly-styrol ist bei kürzeren Fäden noch viskoser als das Ovoglobulin, die Druckabhängigkeit nimmt bei beiden Substanzen denselben Verlauf (Kurve 5). Hierfür ist als Erklärung anzunehmen, dass die Viskosität nicht nur eine Funktion der Teilchenform sein dürfte, sondern auch von gewissen sterischen Verhältnissen, die eben beim Poly-styrol ganz anders als beim Ovoglobulin sein werden, abhängt und weiterhin, dass von einer bestimmten Grösse der Teilchen ab die *Brown*'sche Bewegung sich nur noch wenig geltend macht, so dass die Sperrigkeit, d. h. die Beeinflussung der Zähigkeit nicht mehr zunehmen kann (siehe auch die Befunde über gleichbleibende Viskositäten bei alternden Farbstoffsolen³⁾).



Kurve 5. Vergleich der η_{abs} -Werte von Poly-styrol (M.-G. 500,000) und Ovoglobulin (vgl. Tab. 6, 10, 15).

¹⁾ Zocher, Z. physikal. Ch. **98**, 293 (1921).

²⁾ Freundlich, Stapelfeldt und Zocher, Z. physikal. Ch. **114**, 190 (1924).

³⁾ Freundlich, Neukircher und Zocher, Koll. Z. **38**, 48 (1926).

IV. Untersuchungen am Ovalbumin.

Nachdem sich bei dem Ovoglobulin in jeder Hinsicht der bei dem Gesamteierklar gefundene Effekt der Strömungsanisotropie gefunden hatte, war bei Ovalbumin entsprechend wenig zu erwarten. Immerhin war es von Bedeutung zu ermitteln, ob auch höchstviskose Lösungen dieser Substanz trotz ihres kolloiden Charakters auch keine Spannungsdoppelbrechung zeigen würden. Es wurde sowohl krystallisiertes wie ein amorphes Ovalbumin untersucht.

Darstellung (des amorphen Ovalbumins): Nach Abzentrifugieren des ausgefallten Ovoglobulins wurde die Lösung unter Turbinierung noch mit zwei Fünftel des Volumens an gesättigter Ammoniumsulfatlösung versetzt. Der Niederschlag wurde mehrfach mit entsprechender Ammoniumsulfatlösung gewaschen und abzentrifugiert, um Mukoid zu entfernen. Der Albuminbrei wurde gegen fließendes destilliertes Wasser dialysiert, bis innen eine völlig klare Lösung entstanden war und aussen keine Spur von Sulfat mehr nachweisbar war. Die Lösung wurde im Vakuumexsikkator eingedampft, die Wiederauflösung der leicht gelblichen Krusten in Wasser war spielend leicht ohne Rückstand möglich.

Darstellung (des krystallisierten Ovalbumins): Das Vorgehen geschah nach Hopkins und Pinkus¹⁾, verwendet wurde das Ergebnis der zweiten Krystallisation.

In beiden Lösungen waren ultramikroskopisch nur grobe Partikel zu bemerken.

Tabelle 16.

Optische Untersuchung von
amorphem Ovalbumin.
32,9 g/100 cm³ H₂O

G	$(n_{\gamma} - n_{\alpha}) \cdot 10^{-6}$	ψ
347	0,000	—
695	0,000	—
1070	0,000	—
1880	0,000	—

Tabelle 17.

Optische Untersuchung von
krystallisiertem Ovalbumin.
27,3 g/100 cm³ H₂O

G	$(n_{\gamma} - n_{\alpha}) \cdot 10^{-6}$	ψ
347	0,000	—
695	0,000	—
1070	0,000	—
1880	0,000	—

Tabelle 18.

Viskosität von amor-
phem Ovalbumin.
Konz. wie in Tab. 16.

G	η_{rel}
833	18,2
1720	18,2
3740	18,2

Tabelle 19.

Viskosität von krystalli-
siertem Ovalbumin.
Konz. wie in Tab. 17.

G	η_{rel}
860	9,9
1440	9,9
3010	9,9
6050	9,9

Optische Untersuchung: Auch in sehr hoch konzentrierten Lösungen war bei allen Lagen und Gefällen keine Spur einer Strömungsanisotropie zu bemerken (siehe Tab. 16 und 17). Die Konzen-

¹⁾ Handb. d. Biochem. Arbeitsmeth. v. Abderhalden 2, 1910.

tration an Albumin war dabei bei dem amorphen Albumin 32,9 g, bei dem kristallisierten 27,3 g in 100 cm³ Wasser¹⁾.

Viskosität: Siehe Tabellen 18 und 19. Die Werte von η_{rel} waren wegen der hohen Konzentration zwar hoch, von Druckabhängigkeit war keine Spur festzustellen. Die Viskositätskonzentrationsabhängigkeit (siehe Tab. 20) ist normal²⁾.

Diskussion: Obwohl eine kolloide Lösung vorliegt, zeigt sich auch bei höchsten Gefällen weder eine Orientierungs- noch eine Spannungsdoppelbrechung³⁾. Es können also nur kugelförmige Teilchen vorliegen, die einerseits keinerlei Ausrichtung im Gefälle aufweisen und trotz ihrer hohen Konzentration nur verhältnismässig kleine η_{rel} -Werte ergeben. Diese Anschauung findet eine gute Bestätigung in den Berechnungen von *Svedberg*⁴⁾, der kugelförmige Teilchen mit einem Durchmesser von 22 Å. E. annimmt und den Ermittlungen von *Lecomte de Nouy*, der für das Ovalbumin Teilchen aus den Oberflächenspannungen berechnet, deren Radien 41,7 und 39,8 Å. E. sein sollen⁵⁾.

Tabelle 20.

Viskosität von kristallisiertem Ovalbumin in verschieden konzentrierter Lösung.

a) 13,6 g/100 cm³ b) 6,82 g/100 cm³ c) 3,41 g/100 cm³

G	η_{rel}	G	η_{rel}	G	η_{rel}
4720	2,05	3600	1,35	4030	1,15
6320	2,06	4210	1,35	5560	1,16
10300	2,04	7000	1,36	7630	1,16

V. Betrachtung von Myosin und Gelatine.

Nachdem an einem biologischen System, dem Eierklar, zwei extreme Gestaltformen festgestellt worden sind — vollkommene Kugeln bei Ovalbumin, überlange Fäden bei Ovoglobulin — ist zu prüfen, inwieweit andere Eiweisskörper sich in dieses System einfügen können, soweit Untersuchungen über deren sterische Verhältnisse, insbesondere mit der Methode der Strömungsdoppelbrechung, vorliegen.

a) Fibrin wurde vergeblich auf Strömungsanisotropie untersucht⁶⁾.

Eine ausgezeichnete Untersuchung am Myosin liegt aus neuester Zeit vor; ausserdem haben zahlreiche Experimentatoren an Gelatine-lösungen gearbeitet.

¹⁾ S. auch *Kundt*, l. c. S. 128, und *v. Murrall* und *Edsall*, l. c. S. 379.

²⁾ Vgl. *Akagi*, J. Biochem. **11**, 415/23 (1930).

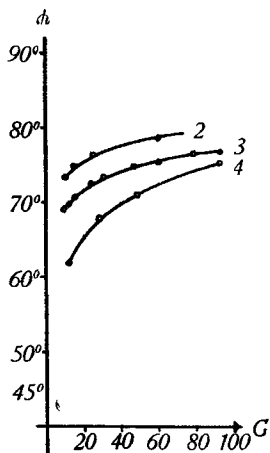
³⁾ *Freundlich*, *Stapelfeldt* und *Zocher*, Z. physikal. Ch. **114**, 201 (1924).

⁴⁾ *Svedberg*, Koll. Z. **51**, 10 (1930).

⁵⁾ *Lecomte de Nouy*, l. c.; *Hercik*, l. c.

⁶⁾ *Zocher*, Z. physikal. Ch. **98**, 317 (1921).

b) Myosin¹⁾²⁾: Das mit besonderer Sorgfalt hergestellte Präparat zeigte in (gepuffelter) nicht thixotroper, hochviskoser (dabei druckabhängiger) Lösung einen Kreuzwinkel bei der optischen Untersuchung, der mit zunehmendem Strömungsgefälle und Konzentration (bzw. Temperatur) bis auf 78° zu bringen war. Die Übereinstimmung der kurvenmässig aufgetragenen Beziehungen zwischen Einstellwinkel und Gangunterschied einerseits, mit Strömungsgefälle und Konzentration andererseits, mit den entsprechenden Ergebnissen bei einem mässig hochpolymeren Poly-styrol ist auffallend (Kurve 6 und Kurve 2). Ein Vergleich der gegebenen Viskositätswerte ist leider



Kurve 6. Einstellwinkel und mechanische Beanspruchung bei Myosinlösungen (vgl. Kurve 2). (Umgezeichnet nach v. Muralt u. Edsall, l. c.)

2: Konz. 1790 mg N/Liter

3: Konz. 1345 mg N/Liter

4: Konz. 450 mg N/Liter

nicht möglich, da eine Umrechnung auf gleiches Gefälle mangels Apparatekonstanten ausgeschlossen ist. Der Schlussfolgerung der Autoren, dass jedenfalls anisotrope längliche Teilchen in der Lösung vorliegen, kann man sich vorbehaltlos anschliessen; im Gegensatz zu ihren diskutierten drei Erklärungsmöglichkeiten sind wir nicht der Ansicht, dass eine Erreichung der Sättigung der Doppelbrechung unmöglich ist (siehe oben) und es deshalb erforderlich ist, neben reiner Orientierungsdoppelbrechung entweder eine Überlagerung durch den „photoelastischen Effekt“ oder besondere Ausrichtungen optisch dreiaxiger Gebilde anzunehmen, bzw. die quantitativen

¹⁾ v. Muralt und Edsall, J. Biol. Chem. **89**, 315ff. (1930).

²⁾ Das Myogen zeigt (Weber, B. ges. Physiol. **61**, 382 (1931)) gegenüber Myosin unter bestimmten Bedingungen eine bis zu 60 mal kleinere Viskosität und keine Spur von Strömungsdoppelbrechung. Die Einzelteilchen dieser Substanz können nur vollkommene Kugeln sein.

Verhältnisse des *Kerr*-Effektes vergleichsweise heranzuziehen. Wenn also für Teilchen, die mit einer durchschnittlichen Länge von einigen Tausend Å. E. anzusetzen sind, mit reiner Orientierungsdoppelbrechung zu rechnen ist, erhebt sich die Frage, ob die Analogie der Befunde mit den bei den hochpolymeren Substanzen erhobenen, so weitgehend ist, dass auch für Myosinlösungen der Schluss auf isolierte Fadenmolekeln gezogen werden darf. Die Beweisführung der *Staudinger*'schen Schule gründet sich auf ein ganz bestimmtes Verhalten der η_{sp} -Werte mit zunehmendem Polymerisationsgrad, Temperatur und Konzentration¹⁾. Für Myosin ist ein solches Vorgehen unmöglich. Dagegen sprechen einige andere Tatsachen für das Vorliegen von Fadenmolekeln: Ein Altern der Lösungen, das in Lösungen von Assoziationskolloiden im allgemeinen eintritt, konnte niemals beobachtet werden. Ebenso könnte das Verhalten der Doppelbrechung zur Konzentration nur mit konzentrationsunabhängigen „Mizellen“ erklärt werden, die sehr unwahrscheinlich sind. Der Schluss, dass tatsächlich in Myosinlösungen Fadenmolekeln vorliegen, ist daher, wenn auch mit einigem Vorbehalt, erlaubt.

c) Gelatine. An dieser Stelle können nur Ergebnisse besprochen werden, die an Lösungen erhalten wurden, deren Konzentration unterhalb der — wenigstens äusserlich sichtbaren — Gelatinierungsgrenze lag (bekanntlich bei ca. 1%). Oberhalb dieser Grenze wurde die Strömungsdoppelbrechung vielfach untersucht mit zum Teil ganz unverständlichen Resultaten, die heute durch gleichzeitige Untersuchung des Kreuzwinkels und sich überlagernder photoelastischer Effekte besser zu analysieren sind. Darauf wird unter C. bei Besprechung der Albuminatgallerten einzugehen sein.

Auch in verdünnten Lösungen zeigen sich starke Alterungserscheinungen und Einflüsse der mechanischen Aktion, die auch viskosi- und tyndallometrisch zu verfolgen sind²⁾. Es ist sicher mit Aggregatbildungen zu rechnen, die nur in sehr verdünnten Lösungen geringen gegenseitigen Zusammenhang haben. Immerhin lässt sich über die durchschnittliche Länge dieser offenbar nicht kugeligen Teilchen etwas aussagen. *Björnståhl*³⁾ konnte zeigen, dass sich bei Prüfung der Strömungsanisotropie in 0,4-proz. Lösung ein Einstellwinkel von 47° ergibt (gemessen im Strömungsrohr, der Wert des Gefälles wird nicht angegeben). Nach unserer Anschauung spricht das für recht kurze, sicher nicht kugelförmige Teilchen. Der Autor selber rechnet im übrigen wegen der Abweichung des Einstellwinkels von 45° unter Umständen mit einer Orientierung von Mizellen, wobei die hydrodynamischen Bedingungen für die Ausrichtung sehr kompli-

¹⁾ *Staudinger*, Z. physikal. Ch. [A] **153**, 391 (1931).

²⁾ *Arisz*, Koll. Beihefte **7**, 1 (1915).

³⁾ *Björnståhl*, The acc. double refraction in colloids. Inaug. Diss. Upsala, 1924, p. 140.

ziert zu denken sind. Die länglichen Teilchen sollen durch gerichtete Koagulation entstanden sein. (Die andern Annahmen dieses Autors sind nicht zu bestätigen: von einem Zunehmen des Kreuzwinkels mit dem Verdünnungsgrad der Lösungen kann nach allen Untersuchungen an hochpolymeren Substanzen überhaupt nicht die Rede sein.) Die einmal gebildeten länglichen Teilchen sind — sehr im Gegensatz zu Myosin- oder Ovoglobulinpartikeln — recht empfindlich. Mechanische Beanspruchung (z. B. durch Filtration) verringert auf Stunden die Strömungsdoppelbrechung, und insbesondere thermische Einwirkungen bringen sie (reversibel) ganz zum Verschwinden. Nach der (im übrigen wegen des nicht berücksichtigten Kreuzwinkels wenig aufschlussreichen) Arbeit von *Krüger*¹⁾ tritt beim Abkühlen auf 32° (bei 0,4-proz. Lösung) die Strömungsdoppelbrechung wieder auf (von Komplikationen durch längere Wartezeiten abgesehen). Diese Übergangstemperatur findet sich bemerkenswerterweise auch für das Verschwinden der Druckabhängigkeit der Viskosität. *Rothlin*²⁾ ermittelte (leider nur für 2-proz. Lösungen), dass oberhalb 28—29° die Viskosität keine Abweichungen mehr vom *Hagen-Poiseuille*'schen Gesetz zeigte, die bei Abkühlung alsbald wieder auftrat. Beide Erscheinungen lassen sich mit Zerfall und Neubildung länglicher Aggregate deuten — natürlich werden sich bei der anormalen Viskosität neben der Form der Teilchen auch die gelbildenden intermizellaren Kräfte geltend machen. Es ist zu betonen, dass den angeführten Zahlenangaben nur ein beschränkter Wert zukommt, da „Gelatine“ keine definierte Substanz ist. Mit diesem Vorbehalt kann festgestellt werden, dass in den sehr stark polydispersen Gelatinelösungen bei genügender Verdünnung und Alterung durchschnittlich Teilchen vorliegen, die zwar länglich, aber relativ kurz sind. Wegen des starken Einflusses von Provenienz und thermischer Vorgeschichte auf die gesamten physikalischen Eigenschaften der Gelatine ist diese Substanz für die Klärung von Problemen, die mit der Strömungsanisotropie zusammenhängen, als recht ungeeignet zu bezeichnen.

Die hiermit in Grundzügen aufgestellte Systematik der Proteinsubstanzen in Lösungen nach der Form der Einzelpartikel, nämlich:

Vollkommene Kugeln: Ovalbumin, Myogen,
Kurze Stäbchen: Wahrscheinlich Gelatine,
Lange Fäden: Myosin,
Überlange Fäden: Ovoglobulin,

erfordert noch einige ergänzende Bemerkungen.

Zunächst ist auf den anscheinenden Gegensatz mit den Ergebnissen von *Svedberg* einzugehen. Dieser Autor³⁾ ermittelt für die

¹⁾ *Krüger*, Z. physikal. Ch. **109**, 449 (1924).

²⁾ *Rothlin*, Bioch. Z. **98**, 73 (1919).

³⁾ *Svedberg*, l. c.

Form der Partikel in Eiweisslösungen entweder vollständige Kugelform oder elliptische Gebilde mit einer „Dissymmetriezahl“ von höchstens 1:1,56. Die von uns angenommenen, nicht kugelförmigen Gebilde besitzen ein Breite- zu Länge-Verhältnis von 1: mehreren Tausend. Die Wirkungssphäre von derartigen Fadengebilden bilden jedoch flache Zylinder, deren Achsenverhältnis den von *Svedberg* ermittelten Grössen nahe kommen kann. Die Anschauungen sind also nur scheinbar erheblich auseinandergehend.

Weiterhin ist zu erörtern, ob der festgestellten sehr weitgehenden Formverschiedenheit der gelösten Partikel auch im engeren Sinne sterisch etwas besonderes zugrunde liegen wird. Das hängt davon ab, ob es sich, was nicht sicher zu ermitteln ist, um Lösungen von Assoziationskolloiden oder Molekelkolloiden handelt. Im letzteren Fall würde z. B. für Ovalbumin ein ganz anderes chemisches Bauprinzip in Frage kommen als für Myosin, d. h. die sterischen Annahmen von *Troensegaard*¹⁾ und anderen bzw. die Raumformeln von *Fischer*.

B. Formveränderung der Eiweisskörper in Lösungen durch die Reaktion.

Unsere zweite Fragestellung, die durch die Untersuchung der Strömungsanisotropie zu klären sein sollte, hat ihren Ausgangspunkt in der Muskelkontraktionstheorie von *K. H. Meyer*²⁾. Diese als Arbeitshypothese wertvolle, bis heute aber experimentell nicht bewiesene, vielmehr durch röntgenographische Untersuchungen unwahrscheinlich³⁾ gemachte Annahme geht dahin, dass sich fadenförmige Eiweissmolekeln — „Hauptvalenzketten“ — dann spiralförmig zusammenziehen können, wenn sie sich von dem Zustand der maximalen einsinnigen Auflage entfernen. Das Maximum der Zusammenziehung, das durch Anziehung der entgegengesetzt geladenen Punkte des Zwitterions zustande kommen soll, wäre bei dem isoelektrischen Punkte — im weitesten Sinne — zu erreichen. In Lösungen von Eiweisskörpern und auch einfachen Aminosäuren soll derselbe Mechanismus stattfinden. Auf das Beweismaterial ist hier nicht näher einzugehen. Die Untersuchung der Strömungsdoppelbrechung stellt jedenfalls ein ausgezeichnetes Mittel dar, ein Einschnurren der Molekeln durch die Veränderung des Einstellwinkels nachzuweisen. Auch relativ geringfügige Verkürzungen auf zwei Drittel bzw. die Hälfte der ursprünglichen Länge, müssten sich sehr deutlich bemerkbar machen.

a) Ovoglobulin.

Zur Untersuchung erschien uns zunächst das Ovoglobulin mit seiner von allen Nebenfaktoren ganz unabhängigen Ausrichtung in die 90°-Stellung besonders geeignet.

¹⁾ *Troensegaard*, z. B. Z. angew. Ch. **38**, 623 (1925).

²⁾ *K. H. Meyer*, Bioch. Z. **216**, 266 (1928).

³⁾ *Boehm*, Z. Biol. **91**, 203 (1931).

Darstellung: Wegen der sehr leichten Ausflockung bei einem p_H unter 10 — im nativen Eierklar mit einem p_H von nur 7—9 wird offenbar die Stabilisierung durch den grossen Neutralsalz- und Albumingehalt erreicht — konnte eine Säuerung nur bei gleichzeitigem Zusatz von Neutralsalz erzielt werden. Zu einer Ausgangslösung von 30 cm³ Ovoglobulin mit einem p_H von 10,92 wurden in Abschnitten 16 Tropfen gesättigte Kochsalzlösung und 7 Tropfen n. Essigsäure zugefügt. Die Lösung blieb dabei völlig klar. Vergleichsweise wurde auch eine Lösung mit gleichem Kochsalzgehalt, aber statt der Säure mit 7 Tropfen 0,01-n. NaOH hergestellt.

Optische Untersuchung: Die Probe auf Strömungsdoppelbrechung ergibt bei einem p_H von 7,27 mit vollkommener Sicherheit wieder einen Einstellwinkel von 90° (Tab. 21a), die Vergleichslösung ebenso wie die Ausgangslösung ebenfalls denselben Einstellwinkel (Tab. 21b). Selbstverständlich ist der Gangunterschied entsprechend der verdünnten Lösung (siehe die Viskositäten) geringfügig, die Ablesung des Einstellwinkels war aber trotzdem bei der ganz klaren Lösung bestimmt auf 1° genau (Charakter der Doppelbrechung: positiv).

Viskosität: Das Verhalten der Viskosität ergibt sich aus den Tabellen 22a—c. Entsprechend dem geringeren Gehalt der Ausgangslösung sind die η_{rel} -Werte klein, zeigen aber noch deutliche Druckabhängigkeit.

Tabelle 21.

Optische Untersuchung von Ovoglobulinlösung. Konz. ca. 0,6 g/100 cm³ H₂O

a) gesäuerte Lösung:

b) Vergleichslösung: nur mit NaCl-Zusatz.

$p_H = 7,27$

$p_H = 10,47$

G	$(n_\gamma - n_\alpha) \cdot 10^{-6}$	ψ	G	$(n_\gamma - n_\alpha) \cdot 10^{-6}$	ψ
1880	0,065	90°	1880	0,065	90°

Tabelle 22.

Viskosität von Ovoglobulinlösungen. Konzentrationen wie in Tab. 21.

a) Ausgangslösung: b) gesäuerte Lsg.: c) Vergleichslsg.:

$p_H = 10,92$

$p_H = 7,27$

nur mit NaCl-Zusatz,

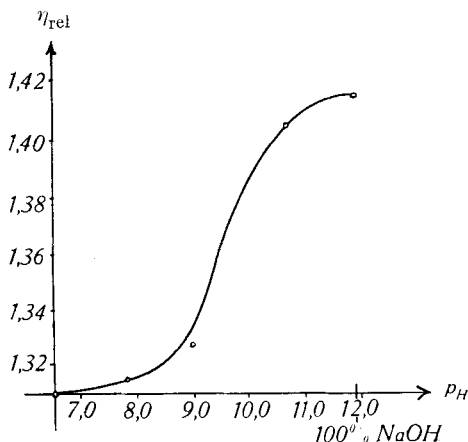
$p_H = 10,47$

G	η_{rel}	G	η_{rel}	G	η_{rel}
2620	1,54	2900	1,41	3020	1,41
5070	1,50	5820	1,38	6010	1,38
11000	1,48	11800	1,37	11300	1,38

Diskussion: Der ganz konstante Ausrichtungswinkel bei einem p_H von 10,92, 10,47 und 7,27 zeigt, dass von einer Gestaltsveränderung dieser Eiweisspartikel weder bei einer wesentlich anderen Reaktion noch bei starkem Neutralsalzzusatz die Rede sein kann. Die *K. H. Meyer*'sche Anschauung ist für das Ovoglobulin nicht zu bestätigen.

b) Poly-äcrylsäure.

Die Beweisführung von *K. H. Meyer* besteht u. a. auch in der Betrachtung der Viskosität. Nach *Staudinger* erhöhen gelöste Fadennolekeln die Viskosität im Gegensatz zu kugelförmigen Molekeln bei gleicher Konzentration in unvergleichlich höherem Ausmass¹⁾. Die bekannte Zunahme der Viskosität von Eiweisslösungen (und auch von Aminosäuren) bei Entfernung vom isoelektrischen Punkte soll nach *K. H. Meyer* darauf beruhen²⁾, dass sich zu Kugeln zusammengeknäuelte Fäden bei einsinniger Aufladung ausstrecken. Es erschien darum wichtig, an einem soeben von *Staudinger*, *Kohlschütter* und *Trommsdorff* sehr genau untersuchten synthetischen hochpolymeren Körper — der Poly-äcrylsäure³⁾ — das optische Verhalten zu prüfen, nachdem sich gezeigt hatte, dass diese Substanz mit zunehmender Neutralisierung ein analoges viskosimetrisches Verhalten zeigt wie Eiweiss⁴⁾ bzw. Aminosäuren⁵⁾, d. h. Zunahme der Viskosität und Wiederabnahme bei stärkerer Alkalisierung (Kurven 7—9), obwohl keine intramolekularen anziehenden Kräfte bei dieser Substanz wirksam werden können: für ein spiralisches Zusammenschnurren also gar kein Grund vorliegt.



Kurve 7. Ansteigen der Viskosität in Alaninlösung (8,9%) mit zunehmender Alkalisierung (nach *Hedenstrand*, l. c., umgezeichnet).

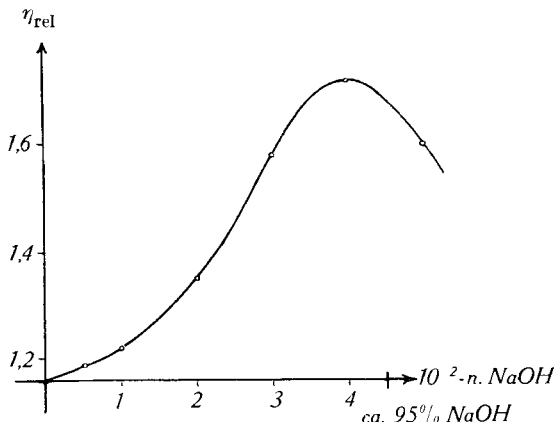
¹⁾ *Staudinger*, Koll. Z. **51**, 81 (1930).

²⁾ *K. H. Meyer* und *Mark*, Der Aufbau der hochpolymeren organ. Naturstoffe, 1930, p. 233.

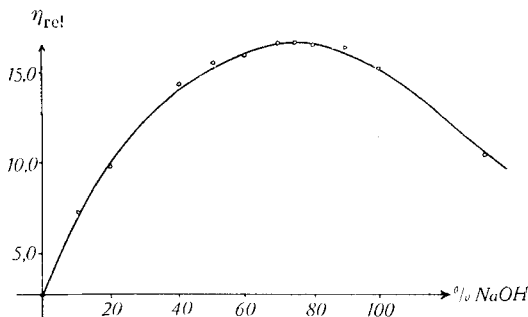
³⁾ *Staudinger* und *Kohlschütter*, B. **64**, 2091 (1931); *Trommsdorff*, Inaug.-Diss. Freiburg i. Br., noch nicht erschienen. Vgl. demnächst erscheinende Publikation von *Staudinger* und *Trommsdorff*. — *Staudinger* und *Urech*, Helv. **12**, 1124 (1929). In dieser Arbeit wird schon auf die Bedeutung der Poly-äcrylsäure als Modellsubstanz für die Eiweisskörper hingewiesen.

⁴⁾ *Pauli*, Bioch. Z. **202**, 337 (1928).

⁵⁾ *Hedenstrand*, Z. anorg. Ch. **124**, 153 (1922).



Kurve 8. Anstieg und Wiederabfall der Viskosität in Serumalbuminlösung (1,57%) mit zunehmender Alkalisierung (nach *Pauli*, l. c., umgezeichnet).



Kurve 9. Anstieg und Wiederabfall der Viskosität in Poly-acrylsäurelösung (3,6%) mit zunehmender Alkalisierung (nach *Trommsdorff* l. c. umgezeichnet) (vgl. Kurve 7 und Kurve 8). Zu- und Abnahme der Viskosität wegen der grösseren Zahl der aktiven Gruppen viel erheblicher als bei Alanin resp. Serumalbumin.

Darstellung: Verwendet wurde eine Poly-acrylsäure von hohem Polymerisationsgrad¹⁾ in Lösungen mit einer Grundnormalität von 0,64. Zur Neutralisierung konnte wegen des enormen Ansteigens der Viskosität nur verdünntere Lösungen verwendet werden. In einem Fall wurde eine 0,213-n. Lösung mit Natriumhydroxyd bis zu einer Normalität von 0,2 versetzt, also unvollkommen neutralisiert. Im andern Falle wurde einer 0,24-n. Lösung Natriumhydroxyd zugefügt bis zu einer Normalität von 0,336. Es resultierten klare, stark fadenziehende Lösungen.

Optische Untersuchungen (Tab. 23a—c). Für die reine Säure ergab sich ein Ausrichtungswinkel von 70—71° (anfänglich ein leichter Effekt von Spannungsdoppelbrechung, siehe unten) (Tab. 23a). Für die nicht völlig neutralisierte Säure mit einer auf ca. $\frac{1}{10}$ gesunkenen Viskosität liess sich ein Ausrichtungswinkel von 63° ermitteln (Tab. 23b) (kleiner photoelastischer Effekt, siehe unten). Für die überalkalisierte Säure mit einer Viskosität, die nur auf ein Drittel

¹⁾ Substanz von Dr. *Trommsdorff*, l. c.

der Ausgangslösung verringert war, wurde wieder ein Ausrichtungswinkel vermessen, der zwischen 69 und 72° lag (sehr erheblicher photoelastischer Effekt, siehe unten) (Tab. 23 c). (Optischer Charakter: positiv).

Tabelle 23.

Optische Untersuchung von hochmolekularer Poly-acrylsäurelösung.

a) Ausgangslösung. b) fast neutralisierte Lösung. c) überalkalisierte Lösung.
Konz. 0,64-n. Konz. 0,213-n. Konz. 0,24-n.
Konz. NaOH 0,20-n. Konz. NaOH 0,34-n.

G	$(n_\gamma - n_\alpha) \cdot 10^{-6}$	ψ	G	$(n_\gamma - n_\alpha) \cdot 10^{-6}$	ψ	G	$(n_\gamma - n_\alpha) \cdot 10^{-6}$	ψ
347	0,586	70°	1070	0,195	63°	347	0,477	69°
695	0,846	71°	1880	0,340	63°	695	0,912	70°
1070	0,976	71°				1070	1,11	71°
						1880	1,37	73°

Tabelle 24.

Viskositäten von Poly-acrylsäurelösungen. Gleiche Substanz wie Tab. 23.

a) b) c) d) e)

G	η_{rel}	G	η_{rel}	G	η_{rel}	G	η_{rel}	G	η_{rel}
39,6	713	212	80,1	48,2	258	176	196	1120	17,2
150,0	652	488	73,5	177,0	195			1960	16,0
		1080	64,0	415,0	167			4466	14,8

- a) Ausgangslösung. Siehe Tab. 23 a).
b) Fast neutralisierte Lösung. Siehe Tab. 23 b).
c) Überalkalisierte Lösung. Siehe Tab. 23 c).
d) Lösung c) nach 72 Stunden.
e) Konzentration wie bei c) = 0,24-n. Verdünnung aber nur mit H₂O.

Viskosität (Tab. 24 a—e): Die Ausgangslösung hat, wie Trommsdorff fand¹⁾, eine sehr hohe und druckabhängige Viskosität (a), die bei der nicht völlig neutralisierten verdünnten Lösung auf ca. ein Zehntel des Ausgangswertes sinkt bei erhaltener Druckabhängigkeit (b). Völlige Alkalisierung steigert sie wieder auf ein Drittel des Ausgangswertes mit sehr grosser Druckabhängigkeit (c). Bei Verdünnung der Ausgangslösung auf 0,24-n. nur mit Wasser zeigt sich nur ein sehr niedriger η_{rel} -Wert (e). Die starke Alkalisierung ergibt auch in 3 × 24 Stunden keinen viskosimetrisch nachweisbaren Abbau (d).

Diskussion: Die starke Viskositätsänderung der Poly-acrylsäurelösung mit zunehmender Neutralisation kann, wie das Verhalten des Einstellwinkels zeigt, nicht auf einer Änderung der Teilchenform beruhen, wofür, wie oben erwähnt, auch kein Anlass besteht. (Das Absinken des Winkels bei der nicht völlig neutralisierten Lösung

— der genannten Theorie nach wäre eher mit einem Ansteigen zu rechnen — ist auf den noch unklaren Einfluss der Viskosität des Gesamtsystems zurückzuführen: In stärker viskoser Lösung kommt der Winkel wieder auf den alten Wert.) Nach diesen Ergebnissen braucht die Viskositätsveränderung in Eiweisslösungen mit Änderungen der Teilchenform gar nichts zu tun zu haben. Während aber für das Viskositätsverhalten bei der Polyacrylsäure eine Deutung gefunden wurde¹⁾, steht eine umfassende entsprechende Erklärung für die Eiweisslösungen heute noch aus.

c) *Myosin.*

Aus der Literatur liegen schliesslich noch einige Beobachtungen am Myosin vor²⁾. Leider wurde nur genauer bestimmt, in welchen Grenzen und unter welchen Lösungsbedingungen noch Strömungsdoppelbrechung sich feststellen lässt bei wachsender Alkalität bzw. Acidität. Immerhin scheint irgendeine wesentliche Änderung des Ausrichtungswinkels nicht aufgetreten zu sein.

C. Über die „innere“ Struktur in Eiweisslösungen.

Wie oben bei der Theorie der Strömungsdoppelbrechung erwähnt, ist in manchen Arbeiten die Anschauung vertreten, dass der Effekt der Strömungsanisotropie entweder im wesentlichen durch Scherkräfte zustande kommen soll oder dass wenigstens neben der Doppelbrechung durch Orientierung sich immer noch Spannungsdoppelbrechung durch elastisch deformierende Einflüsse auf die gelösten Partikel bemerkbar macht.

Da unserer Anschauung nach in den normalen Lösungen hochpolymerer Substanzen und auch verschiedener Eiweisstoffe die Strömungsanisotropie durch reine Orientierung zustande kommt, war es für uns von einiger Bedeutung, ein System zu finden, in dem nebeneinander der Effekt der Spannungsdoppelbrechung und der Orientierungsdoppelbrechung zu finden sein würde. Wenn sich dann der photoelastische Effekt an einem besonderen Gang der Doppelbrechung bemerkbar machen würde, wäre es möglich, für die andern Lösungen denselben bei Fehlen dieser Erscheinungen auszuschalten. Eine solche Substanz ergab sich durch Alkalisierung von Albuminlösung, die je nach Gehalt und p_H zu einer mehr oder weniger festen Gallerte wird³⁾, die nicht thixotrop ist. Die Entstehungsweise dieser Gallerte wird weiter unten erörtert werden.

Darstellung: Es werden hier zwei Lösungen genauer beschrieben:

1) 5 cm³ einer 34,15-proz. Albuminlösung wurden mit 8,8 cm³ n. NaOH + 32,5 cm³ Wasser versetzt. Es erfolgt sofortige Gelatinierung; allmählich entstand Braunfärbung und Verflüssigung durch Abbau.

¹⁾ Trommsdorff, l. c.

²⁾ v. Murrall und Edsall, J. Biol. Chem. **89**, 339 u. 375 (1930).

³⁾ Von mehreren Autoren schon früher festgestellt.

2) 4 cm³ einer 34,15-proz. Albuminlösung wurden mit nur 7,0 cm³ n. NaOH + 34,68 cm³ Wasser versetzt. Es bildete sich alsbald eine im ganzen noch eben fließende Gallerte, die sich allmählich braun färbt und verflüssigt (p_H wegen der Gasentwicklung nicht messbar, auf 13 zu schätzen; berechnete Normalität der NaOH 0,15).

Substanz 1:

Optische Untersuchung: Richtige Rotation war nicht möglich, dagegen konnte durch geringfügige Drehung am Rotationskörper eine Spannung erzeugt werden. Es entsteht eine Spannungsdoppelbrechung durch Scherkraft. Der Winkel der Anisotropie war nicht genau 45°, sondern ca. 40°. Der Versuch einer Rotation zeigte, dass der Innenzylinder an der gelatinierten Substanz abgleitet.

Viskosität: Die Viskosität war naturgemäss nicht messbar.

Substanz 2:

Optische Untersuchung: Bei der Feststellung der empfindlichen (siehe oben) Nullage ergab sich erstaunlicherweise eine Veränderung während der Rotation. Anfänglich war dieselbe mit 81°, schliesslich nach langer Rotation mit 75° abzulesen, um damit konstant zu bleiben.

In der Grösse des maximalen Ausschlages ergab sich ebenfalls ein ganz abnormes Verhalten: Im ersten Moment war ein Gangunterschied von 37 bzw. 42 $\mu\mu$ zu bemerken, der innerhalb von etwa 30 Sekunden auf 20 resp. 22 $\mu\mu$ absank und dann ebenfalls konstant blieb trotz langdauernder und schneller Rotation. Wegen der Unempfindlichkeit dieser Stellung war es nicht möglich, den Gangunterschied durch Berücksichtigung der veränderten Nullage zu vergrössern (Tab. 25). (Optisch: positiv.) Nach wenigen Sekunden Ruhe waren die Anfangswerte des Ausrichtungswinkels und des Gangunterschiedes wieder feststellbar.

Die Beanspruchung der Masse nur auf Spannung war ebenfalls möglich. Wie bei Substanz 1 war eine Scherkraft durch geringfügige Drehung am Innenzylinder herzustellen, die wenigstens kurze Zeit aufrecht erhalten blieb, obwohl selbstverständlich die Substanz wegen ihrer Fließbarkeit nachgab (die Elastizitätsgrenze also sehr klein war). Die Richtung dieser Anisotropie war völlig von der durch Rotation ermittelten verschieden; sie differiert gegen dieselbe um ungefähr 40°. (Optischer Charakter: positiv.)

Viskosität: Die Messergebnisse sind wegen des gleichlaufenden Abbaues durch die hohe Alkalikonzentration in jedem Fall zu klein: immerhin zeigen sich sehr hohe η_{rel} -Werte und eine aussergewöhnliche Druckabhängigkeit (Tab. 26a). Nach 24 Stunden ist davon bei völliger Verflüssigung nichts mehr zu bemerken (Tab. 26b).

Tabelle 25.

Optische Untersuchung von fließender Ovalbuminatgallerte.
Konz. ca. 2,99 g/100 cm³. p_H = ca. 13.

G	Gangunterschied in mμ	(n _γ - n _α) · 10 ⁻⁶	ψ
128	37 → 20	0,801 → 0,433	81° → 74°
230	42 → 22	0,909 → 0,478	82° → 75°

Tabelle 26.

Viskosität der fließenden Ovalbuminatgallerte. Konz. und p_H wie in Tab. 25.
a) gleich nach der Herstellung. b) nach 24 Stunden.

G	η _{rel}	G	η _{rel}
71,5	223	1400	2,72
1001,0	30,8	3150	2,72
4270,0	16,4	5490	2,73
		11600	2,73

Tabelle 27.

Optische Untersuchung von schwach alkalisierter Ovalbuminlösung.
Konz. 24,8 g in 100 cm³. p_H = 7,19.

G	(n _γ - n _α) · 10 ⁻⁶	ψ
1070	0,043	83°
1880	0,087	85°

Tabelle 28.

Viskosität von Ovalbuminlösung.

a) Lösung wie in Tab. 27. b) Lösung wie in Tab. 27 nach 24^h c) Vergleichslösung
gleichkonzentriert
wie a) und b), nur
mit H₂O verdünnt.

G	η _{rel}	G	η _{rel}	G	η _{rel}
162	16,6	442	16,2	853	8,6
434	16,4	918	16,4	1800	8,5
917	16,7			3170	8,6

Untersucht wurden optisch und viskosimetrisch auch Lösungen, die einerseits hohen Albumingehalt (24,8 g/100 cm³) und geringe Alkalität (p_H = 7,19), andererseits kleinen Albumingehalt (3,0 g/100 cm³) besaßen, wobei letztere fortschreitend alkalisiert wurde. In beiden Lösungen wurden schliesslich die gleichen Resultate wie oben erzielt. Im ersteren Falle lässt sich deutlich durch die Strömungsdoppelbrechung zeigen, dass auch die schwache Alkalisierung

genügt, um den anisotropen Körper neben unverändertem Albumin entstehen zu lassen (Tab. 27 u. 28). Im zweiten Falle war zu zeigen, dass ein gewisser Grad der Alkalität überschritten sein muss, um auch optisch etwas nachweisen zu können, während sich viskosimetrisch schon Abweichungen gezeigt hatten. (Bei p_H 12,17 war optisch noch nichts zu bemerken.)

Diskussion: Der Befund einer anfänglich bei der Rotation inkonstanten Strömungsdoppelbrechung, ferner eines zunächst nicht konstanten Ausrichtungswinkels unter Nachweis einer reinen Spannungsdoppelbrechung mit ganz anderer Auslöschungsrichtung in ein- und derselben Substanz ist nach unserer Ansicht geeignet, eine Reihe von bisher ungeklärten Versuchsergebnissen anderer Autoren zu deuten. Zunächst ist klarzustellen, wie überhaupt der nicht sofort konstante Wert des Gangunterschiedes (und des Winkels ψ) zu deuten ist. Dieses Phänomen kann nach unserer Ansicht so erklärt werden, dass sich auf den Effekt der Doppelbrechung durch Orientierung anfänglich durch einen Zug an den Aggregaten der Effekt der Spannungsdoppelbrechung überlagert. Durch Rotation, d. h. mechanische Beanspruchung, wird die „innere“ Struktur der Gallerte, die Zugwirkung ausüben kann, zerstört, es verbleibt dann eine eventuelle reine Orientierungsdoppelbrechung, so weit eben die mechanische Beanspruchung zur Strukturzerstörung ausreicht (Fig. 3). Ebenso ist der am Anfang festzustellende Ausrichtungswinkelwert durch die sich überlagernde ganz andere Richtung der Spannungsdoppelbrechung zu erklären. Die Annahme einer solchen Spannungsdoppelbrechung ist dabei durchaus experimentell gesichert. Wie oben erwähnt, tritt sie bei Ausübung einer leichten Scherkraft sofort auf und ist sowohl der Richtung wie der Grösse nach von der Orientierungsdoppelbrechung ohne weiteres zu trennen.

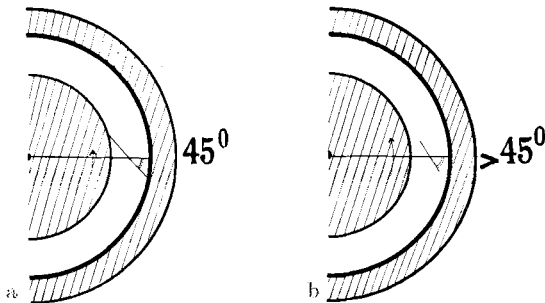


Fig. 3.

Spannungs- und Orientierungsdoppelbrechung in fließender Ovalbuminatgallerte.

- a) Reine Spannungsdoppelbrechung bei leichter mechanischer Beanspruchung. Richtung der Anisotropie = 45° .
- b) Orientierungsdoppelbrechung überlagert von Spannungsdoppelbrechung bei stärkerer mechanischer Beanspruchung und richtigem Fließen der Gallerte. Richtung der Anisotropie = ca. 80° .

Die andere Erklärungsmöglichkeit, dass durch die Rotation längere Aggregate in kürzere zerfallen, ist dadurch unwahrscheinlich gemacht.

Die weiteren Folgerungen aus diesem optischen Verhalten sind folgende:

Aus der Druckabhängigkeit der Viskosität allein ist nicht zu entscheiden, ob wegen Sperrigkeit der Fadenmolekeln (bzw. der länglichen Aggregate) auch noch eine „innere“ Struktur vorliegt.

Die Inkonstanz des Wertes der Doppelbrechung während der Rotation ist immer ein Zeichen dafür, dass sich ein photoelastischer Effekt überlagert, der sich in Lösungen hochpolymerer Substanzen (z. B. Poly-acrylsäure, siehe oben!) wie auch einiger Eiweissstoffe in Spuren nachweisen lässt. Eine freiwillige „innere“ Struktur, die sehr leicht zerreisslich ist, muss auch in diesen Fällen vorhanden sein.

Je nach dem Charakter der reinen Orientierungsdoppelbrechung — positiv oder negativ — und ihres Ausrichtungswinkels werden sich bei Überlagerungen durch die Spannungsdoppelbrechung (immer positiv) unter Umständen ausserordentlich komplizierte Verhältnisse ergeben. Durch diese letzte Feststellung werden einige frühere Untersuchungsergebnisse verständlicher, die seinerzeit überhaupt nicht zu deuten waren:

*Aschenbrenner*¹⁾ fand z. B. bei Untersuchungen thixotroper Aluminiumhydroxyd-Sole in Lösung eine Zunahme der Strömungsdoppelbrechung nach mechanischer Beanspruchung. Da der Ausrichtungswinkel überhaupt nicht erwähnt ist, ist diese Arbeit unbrauchbar.

*Hill*²⁾ ermittelte bei (fliessenden?) Gelatinegallerten scheinbar gleichbleibenden Gangunterschied trotz zunehmenden Gefälles; in einem Fall sogar Abnahme des Gangunterschiedes und schliesslich Umkehr des Charakters der Doppelbrechung. Auch die von ihm benützte Apparatur war nur auf einen Winkel von 45° eingestellt.

Schliesslich ist der Befund von *v. Muralt*³⁾ bemerkenswert: Ein thixotropes Myosin-Gel ergab im Rotationsapparat in einer Zone des Nichtfliessens eine reine Spannungsdoppelbrechung mit dem Kreuzwinkel von 45°, während sich in der fliessenden Zone anscheinend nur ein Ausrichtungswinkel von 63° statt 78° wie bei der richtigen Lösung einstellen liess.

Es sei noch betont, dass unsere optischen Feststellungen das Wesen der Gelatinierung weder im allgemeinen noch für die Albuminatgallerte aufzuklären imstande sind.

¹⁾ *Aschenbrenner*, Z. physikal. Ch. **127**, 415 (1927).

²⁾ *Hill*, Philos. Mag. [5] **48**, 485 (1899); *Almy*, Philos. Mag. [6] **44**, 499 (1897).

³⁾ *v. Muralt* und *Edsall*, J. Biol. Ch. **89**, 341 (1930).

Bei der Gelatine sprechen zahlreiche Ergebnisse verschiedener Autoren für eine gerichtete Aggregatbildung. Die intermizellaren Kräfte — Fernkräfte oder Verhakungen — ergeben sichtbare Gelatinierung.

Für unsere Ovalbuminatgele lässt sich zunächst das Vorhandensein recht langer Teilchen ermitteln (aus dem Ausrichtungswinkel von 82°), die aber sowohl durch Aufknäuelung von vorher eingerollten Fadenmolekeln wie auch durch richtige Koagulation entstanden sein können. In beiden Fällen ist eine Gelatinierung wie oben erklärbar. Die zweite Annahme ist die wahrscheinlichere: durch intermizellare Kräfte kann eine elastische Deformation der Mizellen hervorgerufen werden, die sich in dem Effekt der Spannungsdoppelbrechung äussert.

Zusammenfassung.

Es wird die Brauchbarkeit der Methode der Untersuchung der Strömungsdoppelbrechung zur Klärung aggregat- bzw. molekular-morphologischer Probleme diskutiert. Es wird dabei festgestellt, dass in gewöhnlichen kolloidalen Lösungen eine entstehende Strömungsanisotropie ganz überwiegend durch Orientierung länglicher Teilchen zustande kommt und dass es erlaubt ist, die Ergebnisse an Modellsubstanzen, die eine Beziehung von Anisodiametrie der Partikel zu dem Winkel der Ausrichtung erkennen liessen, auf geeignete Eiweisslösungen zu übertragen.

Es ergibt sich unter dieser Voraussetzung eine neue Systematik der Eiweisskörper nach der Form der Einzelteilchen in Lösung, wobei diese Teilchen „Mizellen“ oder isolierte Molekeln sein können. Es finden sich:

Vollkommene Kugeln . .	in Ovalbuminlösungen, Myogenlösungen,
Kurze Stäbchen	wahrscheinlich in Gelatinelösungen,
Lange Fäden	in Myosinlösungen,
Überlange Fäden	in Ovoglobulinlösungen.

Die Methode erlaubt auch Deformationen der Partikel durch Reaktionsänderungen, wie sie von einer kürzlich aufgestellten Muskelkontraktionstheorie gefordert wird, nachzuweisen.

Von derartigen Deformationen ist weder bei geeigneten Eiweisssubstanzen noch bei Modellstoffen irgend etwas nachzuweisen.

An einer brauchbaren Substanz: gerade noch fliessende Ovalbuminatgallerte, wird einwandfrei nebeneinander Spannungsdoppelbrechung und Orientierungsdoppelbrechung nachgewiesen. Die hierbei erhobenen Befunde erlauben grundsätzlich, in anderen Eiweisslösungen (und Lösungen der hochpolymeren Modellstoffe) die Überlagerung der störenden Spannungsdoppelbrechung nachzuweisen oder auszuschliessen.

Zur Kenntnis der Dinitro-anthrachinone

von **Eugen Hefti.**

(2. XI. 31.)

Bei der Disulfuration des Anthrachinons in Gegenwart von Quecksilbersalzen werden in der Hauptsache die 1,5- und 1,8-Anthrachinon-disulfosäuren gebildet, daneben entstehen noch in bedeutend geringern Mengen die 1,6-Disulfosäure und die 1,7-Disulfosäure¹⁾. Ganz ähnlich gestalten sich die Verhältnisse bei der Dinitrierung des Anthrachinons.

Es ist darüber allerdings schon sehr viel gearbeitet worden, aber die einzelnen Angaben der verschiedenen Autoren weichen zum Teil voneinander sehr stark ab. Der Zweck vorliegender Arbeit ist, eine für das Laboratorium und den Betrieb brauchbare Methode zu schaffen, um die verschiedenen möglichen isomeren Dinitro-anthrachinone rein darzustellen. Es sei absichtlich erwähnt, dass die Prozentzahlen, die den Gehalt der bei der Dinitrierung des Anthrachinons erhaltenen isomeren Dinitro-anthrachinone angeben, nicht analytisch genau sind, sondern zwischen 1—2% schwanken können. Es ist allgemein zu sagen, dass bei normalen Versuchen in der Anthrachinonchemie immer Schwankungen auftreten können, *Fierz-David*²⁾ hat erneut darauf hingewiesen.

Allgemeines über die Dinitrierung des Anthrachinons.

Dinitro-anthrachinone entstehen durch Nitrierung von Nitro-anthrachinon oder durch energische Dinitrierung von Anthrachinon mit Salpeter-Schwefelsäure. Dabei ist der Eintritt der Nitrogruppen in α -Stellung ausserordentlich bevorzugt.

Die ältesten Angaben über die Herstellung der Dinitro-anthrachinone stammen aus den Jahren 1860, also aus den Entwicklungsjahren der modernen Teerfarbenindustrie³⁾. Jene Angaben sind aber meistens ungenügend und die Produkte nicht einheitlich. Die beste Methode ist die von *Römer*⁴⁾. Die ersten zuverlässigen Angaben sind aus dem Jahre 1904 in einem Patente der *Höchster Farbwerke* niedergelegt⁵⁾. Danach entstehen bei der energischen Dinitrierung von Anthrachinon in Lösung von konz. Schwefelsäure (ohne nähere Versuchsbedingungen) als Hauptprodukte das 1,5- und das 1,8-Dinitro-anthrachinon, und zwar ca. 60% der Gesamtausbeute. Von den α,β -Derivaten wird vorwiegend das 1,6-Dinitro-anthrachinon gebildet. Die β,β -Dinitro-anthrachinone (2,6- und 2,7-) treten in so untergeordneter Rolle auf, dass sie technisch nicht in Betracht fallen. Es ist dazu zu sagen, dass die β,β -Dinitro-anthrachinone wahrscheinlich über-

¹⁾ *Helv.* **10**, 197 (1927).

²⁾ *J. pr.* [2] **131**, 373 (1931).

³⁾ *Anderson*, A. **122**, 302 (1862); *Fritsche*, J. **1868**, 395; *Liebermann*, B. **3**, 905 (1870); *Böttger* und *Petersen*, A. **160**, 145 (1871), B. **6**, 16 (1873).

⁴⁾ B. **16**, 366 (1883).

⁵⁾ D.R.P. 167 699; *Frdl.* **10**, 266.

haupt nicht gebildet werden, wenigstens konnten dieselben bei den nachfolgenden Versuchen nie isoliert werden.

*Eckert*¹⁾ nitriert eine Lösung von Anthrachinon in Monohydrat, welches wohl die beste Methode sein dürfte, erhält aber 75% 1,5-Dinitro-anthrachinon und nur 5% 1,8-Dinitro-anthrachinon, während in Wirklichkeit sein 1,5-Dinitro-anthrachinon ein Gemisch von 1,5- und 1,8-Derivat darstellt. Früher herrschte immer die Auffassung, dass der schwerlösliche Teil des technischen Dinitro-anthrachinons aus reinem 1,5-Dinitro-anthrachinon bestehe, schon die alten Anthracenblaupatente sprechen immer von 1,5-Dinitro-anthrachinon, während dasselbe ein Gemisch von 1,5- und 1,8-Derivat darstellt²⁾.

Ganz andere Resultate, als bisher bekannt waren, bekommt *Nath Dhar*³⁾, nämlich durch Bromierung des Rohdinitro-anthrachinons im Rohr hat er 1,2-, 1,3-, 1,5- und 2,6-Dibrom-anthrachinon nachgewiesen, was aber zweifelhaft erscheint, da er die einzelnen isomeren Dinitro-anthrachinone nicht hat isolieren können.

Battegay und *Claudin*⁴⁾ haben hingegen das rohe Dinitrierungsprodukt des Anthrachinons reduziert, diazotiert und in die Dioxyverbindungen übergeführt, und dieselben voneinander getrennt. Sie haben 37% 1,5-, 37% 1,8-, 3,6% 1,6-, 4,2% 1,7-6,0% 2,6-, 4,0% 2,7-Dinitro-anthrachinon gefunden. Die Prozentgehalte von 1,5- und 1,8-Dinitro-anthrachinon stimmen im wesentlichen mit denen unserer Versuche überein, hingegen geben sie für die übrigen isomeren Dinitro-anthrachinone viel genauere Werte an, als ihnen ihre Bestimmungsmethode liefern wird.

1,5-, 1,6-, 1,7- und 1,8-Dinitro-anthrachinon.

Wohl die zweckmässigste Methode, um zu reinem 1,5- und 1,8-Dinitro-anthrachinon zu gelangen, ist folgende: Anthrachinon wird in der 10-fachen Menge Monohydrat gelöst und mit einer Mischsäure bei gewöhnlicher Temperatur nitriert. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich dabei und es beginnt ein gelber Niederschlag auszufallen, der im wesentlichen aus 1,5- und 1,8-Dinitro-anthrachinon besteht. Zur vollständigen Dinitrierung erwärmt man einige Zeit auf dem Wasserbade, nachher wird auf einer Tonnutsche abgesaugt. Dieser gelbe Niederschlag beträgt 80% der Gesamtausbeute, besteht aber fast ausschliesslich aus einem Gemisch von 1,5- und 1,8-Dinitro-anthrachinon. Sehr einfach gelingt die Trennung dieser beiden Isomeren unter Benützung der Löslichkeitsunterschiede in Monohydrat. Am besten wird das Gemisch in der 20-fachen Menge Monohydrat unter Rühren auf 120—125° erhitzt, wobei das 1,8-Dinitro-anthrachinon in Lösung geht, ohne sich dabei wesentlich zu verändern, während das 1,5-Dinitro-anthrachinon, das in Monohydrat praktisch unlöslich ist, als Niederschlag zurückbleibt. Beim Erkaltenlassen fällt nun das in Monohydrat gelöste 1,8-Dinitro-anthrachinon nicht mehr aus, so dass das 1,5-Dinitro-anthrachinon abfiltriert werden kann, bei einer Ausbeute von 41% der Theorie.

Um dasselbe chemisch rein darzustellen, wird es aus besonders für diesen Zweck gereinigtem Nitrobenzol⁵⁾ umkrystallisiert, oder

¹⁾ M. 35, 297 (1914).

²⁾ *Fierz*, Künstl. org. Farbstoffe, S. 486.

³⁾ Soc. 117, 1001 (1920).

⁴⁾ Bl. Mulh. 86, 628 (1921).

⁵⁾ Wird im experim. Teil beschrieben.

mit viel konz. Schwefelsäure auf 170° erhitzt, wobei das 1,5-Dinitro-anthrachinon beim Erkalten in langen, glänzenden, hellgelben Nadeln auskrystallisiert, die im elektrisch geheizten *Berl*-Block mit Normalthermometer nach *Monsch*¹⁾ einen scharfen Smp. von 384,5—385° zeigen, ohne sich vorher zu zersetzen oder schwarz zu werden. *Ullmann*²⁾ gibt für das 1,5-Dinitro-anthrachinon den Smp. 422° an, hat aber dasselbe nicht selbst hergestellt, sondern von den *Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.*³⁾ bezogen.

Aus dem Filtrat, das man beim Absaugen des 1,5-Dinitro-anthrachinons erhält, lässt sich das 1,8-Dinitro-anthrachinon durch vorsichtiges fraktioniertes Fälln mit Eis gewinnen. Man erhält so ein 1,8-Dinitro-anthrachinon vom Smp. 285—290°, bei einer Ausbeute von 37—38% der Theorie. Durch Umkrystallisieren aus Essigsäure-anhydrid oder durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 140—150° wird dasselbe in glänzenden, tiefgelben Prismen vom Smp. 311—312° erhalten. Durch das fraktionierte Fälln des Filtrates mit Eis bekommt man das 1,8-Dinitro-anthrachinon viel reiner, als wenn man dasselbe in viel Wasser giesst und nachher abfiltriert. Es ist allerdings zu bemerken, dass es sehr schwer ist, das 1,8-Dinitro-anthrachinon vollständig vom 1,5-Dinitro-anthrachinon zu befreien.

Es wurde nun gefunden, dass man auf spektroskopischem Wege nach einer einfachen Methode fast analytisch genau zeigen kann, ob das 1,8-Dinitro-anthrachinon kein 1,5-Dinitro-anthrachinon mehr enthält. Wenn man diese beiden isomeren Dinitro-anthrachinone zu den entsprechenden Diaminokörpern reduziert mittelst Natriumsulfid und dieselben in Oleum von 40—45% SO₃-Gehalt löst, so besitzt reines 1,5-Diamino-anthrachinon im Spektroskop im sichtbaren Gebiete einen starken scharfen Absorptionsstreifen von Violett bis Gelb, während der reine 1,8-Diaminokörper einen scharfen Absorptionsstreifen von Violett bis Blau zeigt. Bei der geringsten Verunreinigung des 1,8-Dinitro-anthrachinons mit 1,5-Dinitro-anthrachinon lässt sich neben einem starken Streifen bei Blau noch ein schwächerer bei Gelb erkennen. Benützt man verdünnteres Oleum oder konz. Schwefelsäure zum Lösen der Diaminokörper, so werden die Absorptionsbanden viel schwächer oder auch unsichtbar, dagegen bei Oleum von 50—60% SO₃-Gehalt bedecken dieselben fast das ganze sichtbare Spektrum.

Aus der ursprünglichen Mutterlauge, in welcher die übrigen isomeren Dinitro-anthrachinone gelöst sind, konnte noch das 1,6-

¹⁾ *Helv.* **13**, 509 (1930).

²⁾ *A.* **388**, 209 (1912).

³⁾ Nach einer mündl. Mittlg. von *R. E. Schmidt* besitzen obige Fabriken kein 1,5-Dinitro-anthrachinon vom Smp. 422°, sondern vom Smp. 375°, wie ich selbst an 2 Präparaten feststellen konnte.

Dinitro-anthrachinon einwandfrei gewonnen werden, dagegen liess sich das 1,7-Dinitro-anthrachinon nur annähernd rein darstellen, während für die Gewinnung des 2,6- und 2,7-Dinitro-anthrachinons die Versuchsergebnisse negativ ausgefallen sind, trotzdem die Mutterlaugen verschiedener Ansätze zusammen aufgearbeitet wurden. Das 1,6-Dinitro-anthrachinon gewinnt man wieder am besten durch fraktioniertes Fälln der Mutterlauge mit Eis. Beim Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man dasselbe in feinen hellgelben Nadeln bei einer Ausbeute von 14—15% der Theorie. Der Smp. von 255—257° stimmt mit den Angaben der Literatur überein¹⁾. Durch Fälln des Schwefelsäurefiltrates mit Wasser fiel noch ein gelbroter Niederschlag aus, das 1,7-Dinitro-anthrachinon, das aber trotz mehrmaligem Umkrystallisieren aus Chlorbenzol einen unscharfen Schmelzpunkt hatte von 270—290°. Auch durch Reduzieren zum Aminokörper oder durch Kochen mit Sulfid unter Bildung der Disulfosäuren konnten keine einheitlichen Produkte isoliert werden. In der Technik werden wahrscheinlich das 1,6- und das 1,7-Dinitro-anthrachinon von einander nicht getrennt, sondern als Gemisch weiter verarbeitet. Durch das fraktionierte Fälln des 1,6-Dinitro-anthrachinons aus der Mutterlauge erhält man das Produkt viel reiner, als wenn man das Ganze in Wasser giesst und nachträglich mit Aceton, Alkohol oder Toluol extrahiert, wie das schon bei der Reinigung des 1,5- und 1,8-Dinitro-anthrachinons erwähnt wurde.

*Eder und Büttler*²⁾ giessen das ganze Nitrierungsgemisch in Wasser, müssen dabei das rohe Nitrierprodukt mehrmals mit Aceton extrahieren, was sehr zeitraubend ist, bis sie reines 1,5-Dinitro-anthrachinon erhalten und geben dafür einen Schmelzpunkt von oberhalb 350° an.

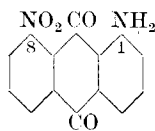
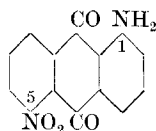
Es wurde nun gefunden, dass man auf etwas direkterem Wege auch technisch reines 1,5-Dinitro-anthrachinon herstellen kann. Löst man das Anthrachinon anstatt in 10 Teilen in 20—25 Teilen Monohydrat und hält nach dem Zufließen der Nitriersäure die Temperatur des Reaktionsgemisches 2 Stunden auf 125° an, so besteht der bei der Reaktion ausgefallene Niederschlag nicht mehr aus dem Gemisch von 1,5- und 1,8-Dinitro-anthrachinon, sondern fast ausschliesslich aus 1,5-Dinitro-anthrachinon, während der 1,8-Dinitrokörper im Monohydrat gelöst ist. Man erhält so ein 1,5-Dinitro-anthrachinon vom Smp. 365—370°, bei einer Ausbeute von 40% der Theorie. Die Gesamtausbeute, die bei der gewöhnlichen Nitrierung 98—99% der Theorie beträgt, ist aber bedeutend geringer, nämlich nur 56% der Theorie. Das hat seine Ursache darin, dass das 1,8-Dinitro-anthrachinon und die übrigen Isomeren, die in der Nitrierlösung stecken, temperaturempfindlich sind, also somit von

¹⁾ D.R.P. 167699; Frdl. 10, 266; M. 35, 298 (1914).

²⁾ Helv. 7, 341 (1924).

der Salpetersäure zum grössten Teil oxydiert werden, und zwar werden die α,β - und die eventuell vorhandenen β,β -Dinitro-anthrachinone zuerst angegriffen. Es ist bei der Dinitrierung des Anthrachinons allgemein zu sagen, dass bei Temperaturerhöhung über 90° die Gesamtausbeute zu ungunsten der in Lösung sich befindenden isomeren Dinitro-anthrachinone verringert wird, während das 1,5- und 1,8-Dinitro-anthrachinon, die im ausgefallenen Niederschlag vorhanden sind, von der Salpetersäure erst zuletzt angegriffen werden. Die Zersetzung der Dinitro-anthrachinone ist daran zu erkennen, dass dem Nitriergemisch Stickoxydgase entweichen.

1,5- und 1,8-Nitro-amino-anthrachinon.



Bei Voraussetzung reiner 1,5- und 1,8-Dinitro-anthrachinone gelingt es relativ leicht, nach dem alten Patente der *Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.*¹⁾ die partielle Reduktion mit Dimethylanilin an diesen beiden Dinitrokörpern zu den entsprechenden Nitro-amino-anthrachinonen durchzuführen. Es wurde das 1,5-Dinitro-anthrachinon in 10 Teilen Dimethylanilin, das zugleich Reduktions- und Lösungsmittel ist, suspendiert, und unter heftigem Rühren rasch auf den Siedepunkt des Dimethylanilins erhitzt. Dabei geht das 1,5-Dinitro-anthrachinon in Lösung. Sobald alles 1,5-Dinitro-anthrachinon verschwunden ist, bricht man den Versuch ab und lässt erkalten, da sonst das in Dimethylanilin gelöste 1,5-Nitro-amino-anthrachinon in der Siedehitze weiter zum 1,5-Diaminokörper reduziert wird. Das Fortschreiten der partiellen Reduktion muss kontrolliert werden während des Versuchs und ist beendet, sobald eine Probe des Reaktionsgemisches in überschüssiger Schwefelsäure von 60° Bé klar löslich ist. Beim Erkalten scheidet sich dann 1,5-Nitro-amino-anthrachinon in Krystallen ab. Durch Umkrystallisieren aus Pyridin oder Benzylalkohol erhält man glänzende rote Prismen, die bei $282\text{--}283^{\circ}$ schmelzen²⁾.

Durch Zusatz von Ligroin zum Reaktionsgemisch nach der partiellen Reduktion wird die Ausbeute an 1,5-Nitro-amino-anthrachinon wesentlich erhöht, aber das Produkt erhält man dabei etwas unreiner. *Ullmann*³⁾ gibt in seiner Enzyklopädie an, dass bei der partiellen Reduktion ein Katalysator verwendet werde.

¹⁾ D.R.P. 147851; Frdl. 7, 179 (Erfinder: *R. E. Schmidt*).

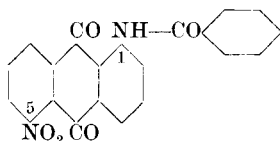
²⁾ *Ullmann* gibt den Smp. 293° an: A. 388, 209 (1912).

³⁾ Nach einer mündlichen Mitteilung von *R. E. Schmidt* ist für die partielle Reduktion kein Katalysator notwendig.

In analoger Weise wird aus dem 1,8-Dinitro-anthrachinon das 1,8-Nitro-amino-anthrachinon hergestellt. Der grössern Löslichkeit halber sind nur 5 Teile Dimethylanilin zu nehmen, ebenfalls ist die Reduktionsdauer bedeutend kürzer. Beim Erkalten scheidet sich das 1,8-Nitro-amino-anthrachinon nicht sofort aus, sondern erst nach längerem Stehen, deshalb ist es zweckmässig, Alkohol zuzusetzen. Das 1,8-Nitro-amino-anthrachinon krystallisiert in sehr feinen roten Krystallen aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Pyridin oder o-Dichlorbenzol bei 283—284⁰¹⁾ schmelzen.

1-Benzoylamino-5-nitro-anthrachinon.

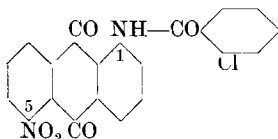
Ganz analog wie man die Dibenzoylverbindungen der Diamino-anthrachinone herstellt²⁾, erhält man aus 1,5- und 1,8-Nitro-amino-anthrachinon durch Benzoylieren mit Benzoylchlorid oder substituiertem Benzoylchlorid in einem indifferenten Lösungsmittel bei guter Ausbeute die entsprechenden Benzoylamino-nitro-anthrachinone, sowie die im Benzoylrest substituierten Benzoylamino-nitro-anthrachinone.



Die besten Resultate werden erhalten, wenn man 1,5-Nitro-amino-anthrachinon in 10 Teilen o-Dichlorbenzol löst und das Benzoylchlorid langsam zufließen lässt. Nachher wird dann noch solange zum Sieden erhitzt, bis keine Salzsäuredämpfe mehr entweichen. Beim Erkalten scheidet sich das benzoylierte Produkt in braunen Krystallen ab, die nach dem Umkrystallisieren aus o-Dichlorbenzol einen scharfen Smp. von 236,5—237⁰ zeigen.

1-o-Chlorbenzoylamino-5-nitro-anthrachinon.

Dasselbe wurde auf analoge Art aus 1,5-Nitro-amino-anthrachinon und o-Chlorbenzoylchlorid hergestellt und in gelbbraunen Prismen erhalten, vom Smp. 265—266⁰.

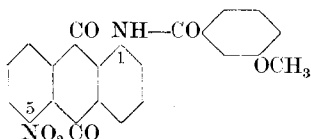


¹⁾ Ullmann gibt den Smp. 294⁰ an: Enzykl., Bd. I, 493.

²⁾ B. 39, 637 (1906); D.R.P. 225232; Frdl. 9, 1197 (1908).

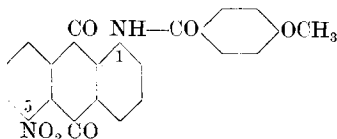
1-m-Methoxybenzoylamino-5-nitro-anthrachinon.

Aus 1,5-Nitro-amino-anthrachinon und m-Methoxybenzoylchlorid wurde dasselbe in glänzenden gelbgrünen Prismen erhalten, vom Smp. 199—200°.

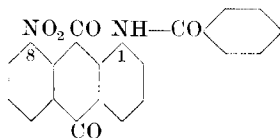


1-p-Methoxybenzoylamino-5-nitro-anthrachinon.

Aus 1,5-Nitro-amino-anthrachinon und p-Methoxybenzoylchlorid wurde dasselbe in gelben prismatischen Nadeln erhalten, die bei 255—256° schmelzen.



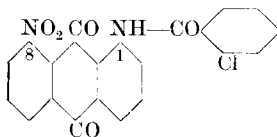
1-Benzoylamino-8-nitro-anthrachinon.



Die Darstellung dieser Verbindung wurde in gleicher Weise durchgeführt, nur musste der grössern Löslichkeit wegen das 1,8-Nitro-amino-anthrachinon in 5 Teilen o-Dichlorbenzol gelöst werden, da sonst beim Erkalten das benzylierte Produkt nicht auskrystallisiert. Durch Umkrystallisieren gewinnt man dasselbe in glänzenden braungrünen Büscheln nadelförmiger Krystalle, die bei 266,5—267,5° schmelzen.

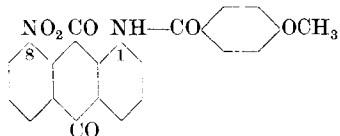
1-o-Chlorbenzoylamino-8-nitro-anthrachinon.

Dasselbe wurde unter gleichen Bedingungen hergestellt aus 1,8-Nitro-amino-anthrachinon und o-Chlorbenzoylchlorid und in gelbgrünen Prismen erhalten, die bei 253—254° schmelzen.



1-p-Methoxybenzoylamino-8-nitro-anthrachinon.

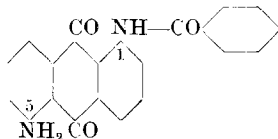
Aus 1,8-Nitro-amino-anthrachinon und p-Methoxybenzoylchlorid wurde dasselbe in glänzenden braunen mikroskopischen Prismen erhalten, die bei 246,5—247,5° schmelzen.



Im allgemeinen wurde die Beobachtung gemacht, dass die Benzoylierungen mit dem 1,8-Nitro-amino-anthrachinon viel langsamer von statten gehen, die Versuchsdauer ist doppelt so lang wie bei dem 1,5-Nitro-amino-anthrachinon. Alle obigen Verbindungen, die in der Literatur nirgends beschrieben sind, stellen wichtige Zwischenprodukte dar für die Herstellung der entsprechenden monobenzoylierten Diamino-anthrachinone.

1-Benzoylamino-5-amino-anthrachinon.

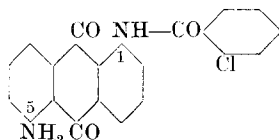
Des weitern konnte die interessante Feststellung gemacht werden, dass sich die Benzoylamino-nitro-anthrachinone durch Reduktion mit Natriumsulfid nach *R. Scholl*¹⁾, bei nahezu quantitativer Ausbeute, glatt in die entsprechenden Benzoylamino-amino-anthrachinone überführen lassen, ohne dass dabei die Benzoylgruppe abgespalten wird.



Um die Reduktion einwandfrei durchzuführen, wurde das 1-Benzoylamino-5-nitro-anthrachinon mit 3 1/2 Teilen Natriumsulfid in 20 Teilen Wasser und einem Benetzungsmittel 1 Stunde gekocht. Durch Umkrystallisieren aus Amylalkohol erhält man glänzende orange Nadeln, die bei 244—245° schmelzen.

1-o-Chlorbenzoylamino-5-amino-anthrachinon.

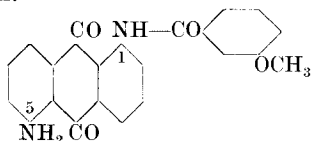
Erhalten durch Reduktion von 1-o-Chlorbenzoylamino-5-nitro-anthrachinon in ziegelroten Nadeln, die bei 278° schmelzen.



¹⁾ Böttger und Petersen, A. **160**, 148 (1871); B. **40**, 1696 (1907).

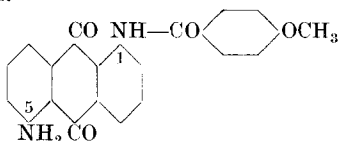
1-m-Methoxybenzoylamino-5-amino-anthrachinon.

Erhalten durch Reduktion von 1-m-Methoxybenzoylamino-5-nitro-anthrachinon in rotbraunen prismatischen Nadeln, die bei 209,5—210° schmelzen.



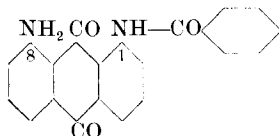
1-p-Methoxybenzoylamino-5-amino-anthrachinon.

Erhalten durch Reduktion von 1-p-Methoxybenzoylamino-5-nitro-anthrachinon in glänzenden orange-roten Nadeln, die bei 237—238° schmelzen.



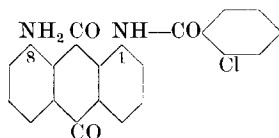
1-Benzoylamino-8-amino-anthrachinon.

Erhalten durch Reduktion von 1-Benzoylamino-8-nitro-anthrachinon in roten mikroskopischen Nadeln, die bei 264—265° schmelzen.



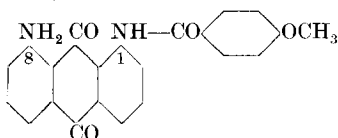
1-o-Chlorbenzoylamino-8-amino-anthrachinon.

Erhalten durch Reduktion von 1-o-Chlorbenzoylamino-8-nitro-anthrachinon in tief ziegelroten mikroskopischen Nadeln, die bei 245—246° schmelzen.



1-p-Methoxybenzoylamino-8-amino-anthrachinon.

Erhalten durch Reduktion von 1-p-Methoxybenzoylamino-8-nitro-anthrachinon in tiefroten mikroskopischen Nadeln, die bei 223,5—224,5° schmelzen.



Die 1,8-Derivate kristallisieren bedeutend schwerer und feiner als die entsprechenden 1,5-Derivate. Trotzdem verschiedene dieser beschriebenen Verbindungen in neuern Patenten als wertvolle Zwischenprodukte für die Darstellung von Küpenfarbstoffen mit hervorragenden Eigenschaften gebraucht werden, sind dieselben in der Literatur nirgends näher beschrieben worden. Zudem besitzen diese monobenzoylierten Diamino-anthrachinone die bemerkenswerte Eigenschaft, dass sie auf der vegetabilischen Faser nach der Küpenfärbemethode kräftig und echt auffärben, im Gegensatz zu den Dinitro-, Nitro-amino- und Diamino-anthrachinonen. Diese Eigenschaft besitzen auch schon die Benzoyl-amino-nitro-anthrachinone, nur müssen sehr gelinge Verküpfungsmittel verwendete werden, da sonst die Nitrogruppe ebenfalls reduziert wird.

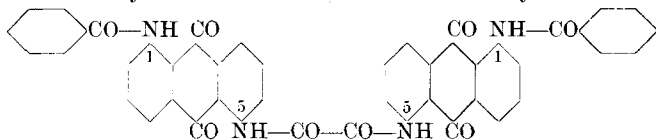
Laut altbekannten Feststellungen¹⁾ verhalten sich das 1,5- und 1,8-Dibenzoyl-amino-anthrachinon (im Handel als Algoldgelb R oder Indanthrengelb GK) ganz analog, können aber weiter nicht mehr als Zwischenprodukte verwendet werden, da ihre beiden Aminogruppen besetzt sind.

Der grossen technischen Bedeutung halber ist in einem Patente der *British Dyestuffs Corporation*²⁾ die Herstellung der Monobenzoyl-diamino-anthrachinone aus Diamino-anthrachinon und Benzoesäure-anhydrid in Gegenwart eines Lösungsmittels geschützt. Es entstehen dabei aber immer 20—30% der entsprechenden Dibenzoylverbindung und zudem ist das Benzoesäure-anhydrid sehr teuer. Ebenso hat die *I. G. Farbenindustrie*³⁾ die Herstellung von Monobenzoyl-diamino-anthrachinon patentieren lassen, nämlich aus Diamino-anthrachinon und Benzoylchlorid in Gegenwart eines säurebindenden Mittels. Es ist aber eine fraktionierte Trennung angebracht, da auch bei diesem Verfahren immer eine gewisse Menge der entsprechenden Dibenzoylverbindung entsteht.

Farbstoffe durch Kondensation mit Oxalylchlorid.

Es konnte nun des weitern gezeigt werden, dass sich diese monobenzoylierten Diamino-anthrachinone mit Oxalylchlorid nach Patentvorschrift⁴⁾ ausserordentlich glatt und in guter Ausbeute zu schönen gelben Küpenfarbstoffen mit zum Teil hervorragenden Echtheiten kondensieren lassen.

1) 2 Mol 1-Benzoylamino-5-amino-anthrachinon + Oxalylchlorid.



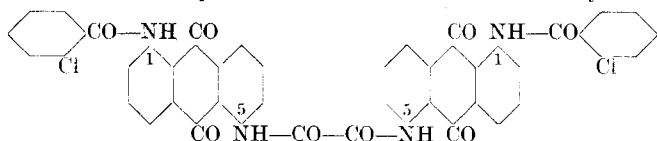
¹⁾ D.R.P. 213473; Frdl. 11, 748.

²⁾ D.R.P. 462053; C. 1926, II, 2498.

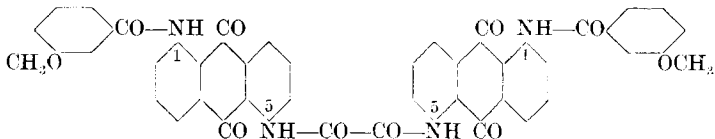
³⁾ D.R.P. 522787; C. 1929, I, 1623; II, 2104.

⁴⁾ D.R.P. 448286; Frdl. 15, 685.

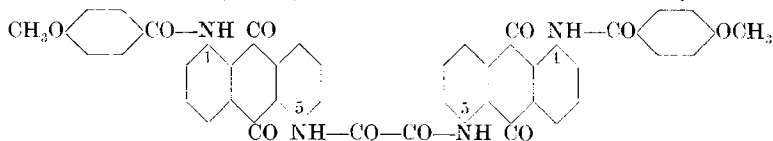
- 2) 2 Mol 1-o-Chlorbenzoylamino-5-amino-anthrachinon + Oxalylehlorid



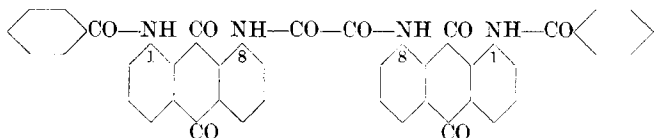
- 3) 2 Mol 1-m-Methoxybenzoylamino-5-amino-anthrachinon + Oxalylehlorid



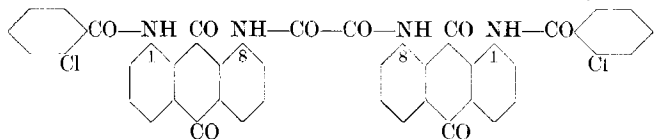
- 4) 2 Mol 1-p-Methoxybenzoylamino-5-amino-anthrachinon + Oxalylehlorid



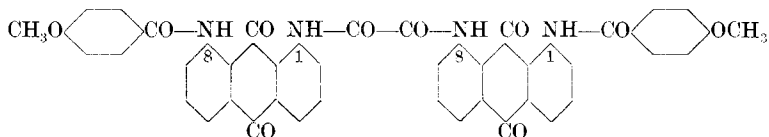
- 5) 2 Mol 1-Benzoylamino-8-amino-anthrachinon + Oxalylehlorid



- 6) 2 Mol 1-o-Chlorbenzoylamino-8-amino-anthrachinon + Oxalylehlorid



- 7) 2 Mol 1-p-Methoxybenzoylamino-8-amino-anthrachinon + Oxalylehlorid



Durch Vergleiche ergab sich, dass die Farbstoffe aus den 1,5-Derivaten viel schönere und reinere Färbungen liefern als die entsprechenden aus den 1,8-Derivaten. Auch die Färbvorschriften sind etwas verschieden, während nämlich die Verküpfungstemperatur der 1,5-Farbstoffe bei 40—50° liegt, so müssen die Farbstoffe aus den 1,8-Derivaten bei 20—25° verküpt werden, da sie sonst ihrer Konstitution wegen in der Küpe leicht verseift werden und die Färbungen von dem dabei gebildeten Monobenzoyl-diamino-anthrachinon einen rötlichen Stich erhalten.

Die allgemeine Auffassung, dass das Indanthrengeib 3 GF des Handels identisch sei mit dem Farbstoff aus dem 1-Benzoylamino-5-amino-anthrachinon, konnte durch Vergleich der beiden Produkte ohne weiteres verneint werden, da der entsprechende 1,5-Farbstoff ein bedeutend schöneres und reineres Gelb darstellt als das Indanthrengeib 3 GF, das einen etwas rötlichen Stich besitzt. Höchst wahrscheinlich stellt das Indanthrengeib 3 GF keine einheitliche Verbindung dar, sondern ist das Gemisch aus den Farbstoffen des 1,5- und 1,8-Monobenzoyl-diamino-anthrachinons. Der Farbstoff aus dem 1-Benzoylamino-8-amino-anthrachinon liefert eben ein etwas trübes Gelb mit einem rötlichen Stich, im Gegensatz zu dem Farbstoff aus dem 1-Benzoylamino-5-amino-anthrachinon, der als reine Verbindung gar nicht im Handel ist. Zudem enthält das Indanthrengeib 3 GF wohl zweifellos immer etwas Dibenzoyl-diamino-anthrachinone, die ja bei der Darstellung der Monobenzoyl-diamino-anthrachinone nach D. R. P. 462 053 und 522 787 entstehen.

Der Farbstoff aus dem 1-o-Chlorbenzoylamino-5-amino-anthrachinon stellt ein helleres Grüngelb dar, welches dem Indanthrengeib 5 GK ähnlich ist, nicht aber dessen Konstitution besitzt. Das Indanthrengeib 5 GK ist nämlich das Kondensationsprodukt aus 1-Amino-anthrachinon mit Isophthalychlorid.

Kurt H. Meyer¹⁾ hat in einem Patente der I. G. Farbenindustrie gezeigt, dass, wenn man bei den Dibenzoyl-diamino-anthrachinonen die Benzoylreste durch die Reste der an der Hydroxylgruppe verätherten m-Oxybenzoesäure ersetzt, Farbstoffe von schönerer Nüance, besserer Affinität und vorzüglicherer Lichtechtheit erhalten werden. Zum Teil analoge Eigenschaften besitzt der Farbstoff aus dem 1-m-Methoxybenzoylamino-5-amino-anthrachinon, indem er ein sehr schönes volles Gelb liefert, bedeutend lebhafter als das Indanthrengeib 3 GF. Derjenige aus dem 1-p-Methoxybenzoylamino-5-amino-anthrachinon ist ein wenig röter als das Indanthrengeib 3 GF, aber viel lebhafter als jenes²⁾.

Die Farbstoffe aus den 1,8-Derivaten sind nicht besonders interessant und eignen sich als solche wegen ihres trüben Tones nicht gut zum Färben von Textilwaren, können aber sehr gut als Gemische mit den entsprechenden 1,5-Farbstoffen verwendet werden.

Experimenteller Teil.

1,5-Dinitro-anthrachinon.

a) 100 g reines Anthrachinon (umkrystallisiert aus konz. Schwefelsäure) vom Smp. 278—279° werden in einem Rundkolben mit

¹⁾ D.R.P. 436 536; Frdl. 15, 683.

²⁾ Alle vorliegenden Farbstoffe wurden von einem befreundeten industriellen Etablissement auf ihre Eigenschaften geprüft.

Rührwerk in 1000 g Schwefelsäuremonohydrat gelöst. Hierauf lässt man bei gewöhnlicher Temperatur 460 g Mischsäure (230 g Salpetersäure $D = 1,52$ und 230 g Monohydrat) langsam zutropfen. Die Temperatur steigt allmählich bis auf 80° , während nach 20 Minuten ein tiefgelber Niederschlag ausfällt, bestehend aus 1,5- und 1,8-Dinitro-anthrachinon. Nun lässt man das Ganze noch ca. 5 Stunden auf dem Wasserbad bei 80° unter Rühren, dann wird nach dem Erkalten der gelbe Niederschlag auf einer Tonnutsche oder einer gewöhnlichen Nutsche mit Toneinsatz abgesaugt und mit kaltem Monohydrat gewaschen. Der von den leichtlöslichen isomeren Dinitro-anthrachinonen befreite Rückstand wird in 2 Liter Wasser geworfen, filtriert, neutral gewaschen und getrocknet. Man erhält 115 g Rohprodukt vom Smp. $275\text{--}290^{\circ}$.

Um aus dem Rohprodukt das 1,5-Dinitro-anthrachinon zu gewinnen, wird dasselbe in einem Becherglas mit 2300 g Monohydrat unter Rühren 1 Stunde auf 125° erhitzt. Dabei geht das 1,8-Dinitro-anthrachinon in Lösung, während das isomere 1,5-Derivat praktisch ungelöst bleibt. Nach dem Erkalten wird auf einer Tonnutsche abgesaugt, mit Monohydrat nachgewaschen, darauf der hellgelbe Rückstand in 1 Liter Wasser geworfen, filtriert und neutral gewaschen. Es werden so 58 g an gereinigtem 1,5-Dinitro-anthrachinon vom Smp. $372\text{--}375^{\circ}$ erhalten.

Ausbeute = 41% der Theorie.

Das 1,5-Dinitro-anthrachinon lässt sich leicht umkrystallisieren aus gereinigtem Nitrobenzol in der Siedehitze, oder durch Erhitzen mit viel konz. chem. reiner Schwefelsäure auf 170° , woraus dasselbe in schönen glänzenden hellgelben Nadeln erhalten wird. Smp. $384,5\text{--}385^{\circ}$.

Das käufliche Nitrobenzol enthält immer Spuren von Anilin, diese bewirken beim Umkrystallisieren ein Rötlichwerden des 1,5-Dinitro-anthrachinons, deshalb wird das Nitrobenzol zur Entfernung des Anilins zuerst mit verdünnter Salzsäure gewaschen, nachher rektifiziert. Es sieht beinahe farblos aus.

b) 100 g reines Anthrachinon werden in 2000 g Monohydrat gelöst unter gleichen Bedingungen wie bei a) mit 460 g Mischsäure nitrirt. Dabei beginnt der gelbe Niederschlag erst nach 45 Minuten auszufallen. Nachher wird noch unter Rühren 2—3 Stunden auf 125° erhitzt. Nach dem Erkalten wird abgenutscht, mit Monohydrat nachgewaschen, dann der hellgelbe Rückstand in 1 Liter Wasser geworfen, abfiltriert und neutral gewaschen. Es werden erhalten 56 g gereinigtes 1,5-Dinitro-anthrachinon vom Smp. $265\text{--}270^{\circ}$. Ausbeute = 40% der Theorie.

1,8-Dinitro-anthrachinon.

Aus dem Filtrat, das man beim Absaugen des 1,5-Dinitro-anthrachinons bei a) erhält, gewinnt man das 1,8-Dinitro-anthra-

chinon, indem man vorsichtig unter Rühren fein verteiltes Eis hinzugibt, bis eine ca. 70-proz. Schwefelsäure erhalten wird. Der dabei ausgefallene 1,8-Dinitrokörper wird auf einer Tonnutsche oder noch besser auf einer gewöhnlichen Nutsche mit Toneinlage abgesaugt, darauf mit einer 70-proz. Schwefelsäure ausgewaschen. Der schwach rötlich gefärbte Niederschlag wird in 1 Liter Wasser geworfen, abfiltriert und neutral gewaschen. Man erhält 53 g an rohem 1,8-Dinitro-anthrachinon. Smp. 280—290°. Ausbeute 37—38 % der Theorie.

Zur Reindarstellung muss dasselbe aus siedendem Essigsäureanhydrid umkrystallisiert werden, oder man erhält noch besser durch Erhitzen mit reiner konz. Schwefelsäure auf 140—150° das 1,8-Dinitro-anthrachinon in glänzenden gelben Prismen vom Smp. 311—312°.

Der Mischschmelzpunkt von reinem 1,5- und 1,8-Dinitro-anthrachinon liegt bei 391—392,5°.

Spektroskopische Bestimmung des Gehaltes an 1,5-Dinitro-anthrachinon in 1,8-Dinitro-anthrachinon.

Eine kleine Probe des zweifelhaften 1,8-Dinitro-anthrachinons wird mit Natriumsulfid in Wasser reduziert, darauf das erhaltene getrocknete 1,8-Diamino-anthrachinon in Oleum von 44 % SO₃-Gehalt gelöst. Die entstandene gelbe Lösung wird im Spektroskop mit Doppelspalt von Zeiss mit andern Lösungen verglichen, von denen man die prozentualen Gehalte von 1,5-Diamino-anthrachinon in 1,8-Diamino-anthrachinon genau kennt.

Chemisch reines 1,8-Diamino-anthrachinon zeigt im Spektroskop eine scharfe Linie bei Blau

$$\lambda = 466,5$$

während das übrige sichtbare Spektrum ganz hell bleibt. Bei der geringsten Verunreinigung des 1,8-Diamino-anthrachinon mit 1,5-Diamino-anthrachinon sind im Spektroskop 2 Linien zu sehen, nämlich, wie eben erwähnt, eine starke bei Blau und eine schwache bei Gelb.

$$\lambda = 466,55, 594,0$$

Je mehr das 1,8-Derivat mit 1,5-Derivat verunreinigt ist, desto stärker wird die Linie bei Gelb. Bei einiger Übung kann man nach dieser Vergleichsmethode ohne Schwierigkeit auf 0,5 % genau den Gehalt von 1,5-Diamino-anthrachinon in 1,8-Diamino-anthrachinon bestimmen, somit auch den Gehalt der entsprechenden Dinitrokörper. Chemisch reines 1,5-Diamino-anthrachinon löst sich in Oleum von 44 % SO₃-Gehalt mit rotbrauner Farbe und gibt im Spektroskop einen starken Streifen von Violett bis Gelb.

$$\lambda = 594,0$$

1,6-Dinitro-anthrachinon.

Aus der ursprünglichen Mutterlauge, die durch Absaugen des ausgefallenen Nitriergutes erhalten wird, gewinnt man das 1,6-Dinitro-anthrachinon durch vorsichtiges fraktioniertes Fälln mit Eis bis zu einer ca. 60-proz. Schwefelsäure. Der hellgelbe ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert, mit etwas 60-proz. Schwefelsäure gewaschen, dann der Rückstand in Wasser geworfen, filtriert und neutral gewaschen. Erhalten 20 g Rohprodukt vom Smp. 215—230°. Ausbeute = 14—15% der Theorie.

Bei mehrmaligem Umkrystallisieren aus siedendem Eisessig erhält man das 1,6-Dinitro-anthrachinon in feinen, schwach gelb gefärbten Nadeln. Smp. 255—257°.

Anstatt der fraktionierten Fällung kann man die ursprüngliche Mutterlauge in viel Wasser giessen, dabei fällt ein rotgefärbtes Produkt aus, das nach dem Abfiltrieren und Neutralwaschen ca. 25 g Rohprodukt gibt vom Smp. 180—210°. Aus diesem gelingt es erst nach mühevolem Extrahieren mit Alkohol oder Aceton und mehrmaligem Umkrystallisieren aus Chlorbenzol reines 1,6-Dinitro-anthrachinon zu gewinnen.

1,5-Nitro-amino-anthrachinon.

a) 10 g feinst pulverisiertes 1,5-Dinitro-anthrachinon werden in einem Rundkolben mit Rührwerk und Rückfluss in 100 g destilliertem Dimethylanilin suspendiert und unter heftigem Rühren rasch auf den Siedepunkt erhitzt. Dabei geht das 1,5-Dinitro-anthrachinon mit blutroter Farbe in Lösung. Es werden nun fortwährend Proben aus dem Reaktionsgemisch entnommen, die sich bei der fortschreitenden Reduktion in viel Schwefelsäure von 60° Bé immer leichter lösen sollen. Sobald eine solche darin mit gelber Farbe klar löslich ist, was nach etwa 20—30 Minuten der Fall ist, so wird der Versuch abgebrochen und erkalten gelassen. Es scheidet sich dabei das 1,5-Nitro-amino-anthrachinon in Krystallen ab, die abfiltriert und mit Alkohol und Äther gewaschen werden. Erhalten 5,3 g Rohprodukt vom Smp. 250—255°. Ausbeute = 59% der Theorie.

Durch Umkrystallisieren aus Pyridin oder Benzylalkohol gewinnt man das reine 1,5-Nitro-amino-anthrachinon in granatroten Prismen, die sich in Oleum von 40% SO₃-Gehalt mit roter Farbe lösen. Smp. 282—283°. Ausbeute an reinem Produkt ca. 35—40% der Theorie.

Lösung in Xylol	:	orange gelb
„ „ konz. Schwefelsäure	:	farblos
λ in Xylol	:	491,1
3,712 mg Subst. gaben	8,55 mg CO ₂ und 1,01 mg H ₂ O	
C ₁₄ H ₈ O ₄ N ₂	Ber. C 62,66 H 3,00%	
	Gef. „ 62,94 „ 3,04%	

b) Es werden 25 g 1,5-Dinitro-anthrachinon in 250 g Dimethylanilin partiell reduziert wie bei a) beschrieben. Nach der Reduktion lässt man unter Rühren 250 g Ligroin langsam zum heissen Reaktionsgemisch zufließen. Nach 12 Stunden stehen lassen im Kühltank hat sich das 1,5-Nitro-amino-anthrachinon als feiner Niederschlag ausgeschieden, der abfiltriert und mit Alkohol und Äther gewaschen wird. Erhalten 18,5 g Rohprodukt vom Smp. 225—230°. Ausbeute = 83,1% der Theorie.

Zur Reindarstellung wird dasselbe wie bei a) aus Pyridin oder Benzylalkohol umkrystallisiert, bei einer Ausbeute von ca. 55% der Theorie.

1,8-Nitro-amino-anthrachinon.

Es werden 30 g feinst pulverisiertes 1,8-Dinitro-anthrachinon in einem Rührkolben mit Rückfluss in 150 g destilliertem Dimethylanilin suspendiert und unter heftigem Rühren rasch auf den Siedepunkt des Dimethylanilins erhitzt. Dabei geht das 1,8-Dinitro-anthrachinon durch partielle Reduktion mit rotvioletter Farbe in Lösung. Dem Reaktionsgemisch werden solange Proben entnommen, bis dieselben in überschüssiger Schwefelsäure von 60° Bé mit grüner Farbe löslich sind, was nach ca. 10 Minuten der Fall ist. Darauf wird der Versuch abgebrochen und stehen gelassen. Zum kalten Reaktionsgemisch rührt man noch 75 g gewöhnlichen Alkohol zu und lässt dasselbe über Nacht im Kühlraum stehen. Aus der Lösung scheidet sich das 1,8-Nitro-amino-anthrachinon als feiner Niederschlag aus, der abfiltriert und mit Alkohol und Äther gewaschen wird. Erhalten 18,7 g Rohprodukt vom Smp. 245—250°. Ausbeute = 69,5% der Theorie.

Aus Pyridin oder o-Dichlorbenzol bekommt man das reine 1,8-Nitro-amino-anthrachinon in gelbroten mikroskopischen Prismen, die sich in Oleum von 40% SO₃-Gehalt mit gelber Farbe lösen. Smp. 283—284°. Ausbeute an reinem Produkt ca. 50% der Theorie.

Das 1,8-Nitro-amino-anthrachinon ist in den meisten Lösungsmitteln leichter löslich als das 1,5-Nitro-amino-anthrachinon und wird daraus in feinnern Krystallen erhalten.

Lösung in Xylol	:	orange
„ „ konz. Schwefelsäure	:	hellgrün
λ in Xylol	:	483,9

1-Benzoylamino-5-nitro-anthrachinon.

9 g 1,5-Nitro-amino-anthrachinon werden in 90 g o-Dichlorbenzol in einem gut getrockneten Rundkolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler bei Siedehitze gelöst. Zu dieser Lösung lässt man 5 g Benzoylchlorid langsam zutropfen. Es tritt sofort eine ziemlich heftige Salzsäureentwicklung ein, dabei schlägt die Farbe der ursprünglichen roten Lösung in Braun um. Nachher wird noch 3—4 Stunden

zum Sieden erhitzt, bis keine Salzsäuredämpfe mehr entweichen. Beim Erkalten scheidet sich das 1-Benzoylamino-5-nitro-anthrachinon in erdbraunen Krystallen ab. Diese werden abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Erhalten 10,6 g Rohprodukt vom Smp. 234—235°. Ausbeute = 85,3% der Theorie.

Nach dem Umkrystallisieren aus 10 Teilen o-Dichlorbenzol besitzt das chemisch reine 1-Benzoylamino-5-nitro-anthrachinon den Smp. 236,5—237°.

Lösung in Xylol	:	gelb
„ „ konz. Schwefelsäure	:	orange
Farbe der Küpe	:	rot
λ in Bor-Schwefelsäure	:	437,1
4,142 mg Subst. gaben 10,31 mg CO ₂ und 1,19 mg H ₂ O		
C ₂₁ H ₁₂ O ₅ N ₂	Ber. C 67,72 H 3,25 %	
	Gef. „ 67,88 „ 3,22 %	

1-o-Chlorbenzoylamino-5-nitro-anthrachinon.

6 g 1,5-Nitro-amino-anthrachinon werden in 60 g o-Dichlorbenzol bei Siedehitze gelöst und langsam 4 g o-Chlorbenzoylchlorid zutropfen gelassen. Farbumschlag der Lösung von Rot in Gelbbraun. Darauf wird 4 Stunden zum Sieden erhitzt, bis keine Salzsäuredämpfe mehr entweichen. Beim Erkalten krystallisiert das 1-o-Chlorbenzoylamino-5-nitro-anthrachinon in gelbbraunen Krystallen aus. Erhalten 8,9 g Rohprodukt vom Smp. 255—259°. Ausbeute = 97,7% der Theorie.

Beim Umkrystallisieren aus o-Dichlorbenzol zeigt dasselbe den Smp. 265—266°.

Lösung in Xylol	:	rot
„ „ konz. Schwefelsäure	:	gelb
Farbe der Küpe	:	orange
λ in Xylol	:	567,1, 494,0
0,4525 g Subst. gaben 0,1635 g AgCl		
C ₂₁ H ₁₁ O ₅ N ₂ Cl	Ber. Cl 8,73 Gef. Cl 8,95%	

1-m-Methoxybenzoylamino-5-nitro-anthrachinon.

8 g 1,5-Nitro-amino-anthrachinon werden in 80 g o-Dichlorbenzol gelöst und 5,6 g m-Methoxybenzoylchlorid zutropfen gelassen. Die Farbe der Lösung schlägt von Rot in Orangebraun um. Erhalten 9,9 g Rohprodukt vom Smp. 196—198°. Ausbeute = 82,5% der Theorie.

Durch Umkrystallisieren aus Chlorbenzol erhält man das reine 1-m-Methoxybenzoylamino-5-nitro-anthrachinon in glänzenden gelbgrünen Prismen. Smp. 199—200°.

Lösung in Xylol	:	gelbbraun
„ „ konz. Schwefelsäure	:	goldgelb
Farbe der Küpe	:	rotbraun
λ in Xylol	:	562,9, 499,5

1-p-Methoxybenzoylamino-5-nitro-anthrachinon.

5,7 g 1,5-Nitro-amino-anthrachinon werden in 57 g o-Dichlorbenzol gelöst und 4,2 g p-Methoxybenzoylchlorid zutropfen gelassen. Die Farbe der Lösung schlägt von Rot in Gelb um. Erhalten 7,5 g Rohprodukt vom Smp. 252—254°. Ausbeute = 88% der Theorie.

Aus Chlorbenzol erhält man das reine 1-p-Methoxybenzoylamino-5-nitro-anthrachinon in glänzenden gelben Krystallnadeln. Smp. 256—257°.

Lösung in Xylol	: gelb
„ „ konz. Schwefelsäure	: gelbbraun
Farbe der Küpe	: rot
λ in Xylol	: 569,1, 491,2

1-Benzoylamino-8-nitro-anthrachinon.

10 g 1,8-Nitro-amino-anthrachinon werden mit 50 g o-Dichlorbenzol solange zum Sieden erhitzt, bis alles 1,8-Nitro-amino-anthrachinon gelöst ist, dann tropft man langsam 6 g Benzoylchlorid zu. Die Farbe schlägt von Rot in Braunrot um. Darauf erhitzt man 8 Stunden zum schwachen Sieden, bis keine Salzsäuredämpfe mehr entweichen. Beim Erkalten krystallisiert das 1-Benzoylamino-8-nitro-anthrachinon in Krystallhaufen aus. Diese werden abfiltriert und mit Alkohol und Äther gewaschen. Erhalten 10,7 g Rohprodukt vom Smp. 255—260°. Ausbeute = 77,5% der Theorie.

Aus o-Dichlorbenzol krystallisiert das reine 1-Benzoylamino-8-nitro-anthrachinon in glänzenden braungrünen Büscheln nadelförmiger Krystalle. Smp. 266—267°.

Lösung in Xylol	: gelbgrün
„ „ konz. Schwefelsäure	: braunrot
Farbe der Küpe	: rotbraun
λ in Bor-Schwefelsäure	: 425,3

3,845 mg Subst. gaben 9,57 mg CO₂ und 1,15 mg H₂O

C ₂₁ H ₁₂ O ₅ N ₂	Ber. C 67,72	H 3,25%
	Gef. „ 67,96	„ 3,35%

1-o-Chlorbenzoylamino-8-nitro-anthrachinon.

6 g 1,8-Nitro-amino-anthrachinon werden in 30 g o-Dichlorbenzol gelöst und 4 g o-Chlorbenzoylchlorid zutropfen gelassen. Farbumschlag von Rot in Braungrün. Erhalten 6 g Rohprodukt vom Smp. 238—240°. Ausbeute = 66% der Theorie.

Durch Umkrystallisieren aus Chlorbenzol erhält man glänzend gelbgrüne Prismen vom Smp. 253—254°.

Lösung in Xylol	: braun
„ „ konz. Schwefelsäure	: orange
Farbe der Küpe	: gelborange
λ in Xylol	: 570,9, 496,3

0,4870 g Subst. gaben 0,1749 g AgCl

C ₂₁ H ₁₁ O ₅ N ₃ Cl	Ber. Cl 8,73	Gef. Cl 8,90%
--	--------------	---------------

1-p-Methoxybenzoylamino-8-nitro-anthrachinon.

7 g 1,8-Nitro-amino-anthrachinon werden in 35 g o-Dichlorbenzol gelöst und 4,9 g p-Methoxybenzoylchlorid zutropfen gelassen. Die Farbe schlägt in Gelbbraun um. Erhalten 6,9 g Rohprodukt vom Smp. 236—238°. Ausbeute = 65,7% der Theorie.

Aus Chlorbenzol krystallisiert das reine 1-p-Methoxybenzoylamino-8-nitro-anthrachinon in glänzenden braunen mikroskopischen Prismen. Smp. 246,5—247,5°.

Lösung in Xylol	: rotbraun
„ „ konz. Schwefelsäure	: gelbgrün
Farbe der Küpe	: gelb
λ in Xylol	: 573,8, 506,0

1-Benzoylamino-5-amino-anthrachinon.

10 g feinst pulverisiertes 1-Benzoylamino-5-nitro-anthrachinon werden in einem Rührkolben mit 35 g Natriumsulfid und 200 g Wasser zum Sieden erhitzt. Es bildet sich dabei rasch eine dunkelgrüne, dickflüssige Lösung des Hydroxylaminderivates. Daraus scheidet sich nach einiger Zeit das 1-Benzoylamino-5-amino-anthrachinon als orangeroter Krystallbrei aus. Nach einstündigem Kochen ist die Reduktion beendet. Man filtriert heiss ab und wäscht mit heissem Wasser gut aus. Erhalten 8,4 g Rohprodukt vom Smp. 237—240°. Ausbeute = 91,3% der Theorie.

Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Amylalkohol gewinnt man das 1-Benzoylamino-5-amino-anthrachinon rein in glänzenden orangefarbenen Nadeln. Smp. 244—245°.

Lösung in Xylol	: gelb
„ „ konz. Schwefelsäure	: gelb
Farbe der Küpe	: rot
λ in Bor-Schwefelsäure	: 422,3
3,493 mg Subst. gaben 9,41 mg CO ₂ und 1,29 mg H ₂ O	
C ₂₁ H ₁₄ O ₃ N ₂	Ber. C 73,60 H 4,12%
	Gef. „ 73,47 „ 4,23% (sublimiert)

1-o-Chlorbenzoylamino-5-amino-anthrachinon.

8 g feinst pulverisiertes 1-o-Chlorbenzoylamino-5-nitro-anthrachinon werden mit 28 g Natriumsulfid und 160 g Wasser zum Sieden erhitzt. Es entsteht eine dickflüssige grüne Lösung, aus der das Reduktionsprodukt als ziegelroter Niederschlag ausfällt. Erhalten 6,8 g Rohprodukt vom Smp. 268—271°. Ausbeute = 91,9% der Theorie.

Aus Nitrobenzol wird das reine 1-o-Chlorbenzoylamino-5-amino-anthrachinon in glänzenden ziegelroten Nadeln erhalten. Smp. 278°.

Lösung in Xylol	: braun
„ „ konz. Schwefelsäure	: goldgelb
Farbe der Küpe	: orangerot
λ in Xylol	: 482,4, 386,1

0,5026 g Subst. gaben 0,1962 g AgCl	
C ₂₁ H ₁₃ O ₃ N ₂ Cl	Ber. Cl 9,42 Gef. Cl 9,66%

1-m-Methoxybenzoylamino-5-amino-anthrachinon.

5,1 g feinst pulverisiertes 1-Methoxybenzoylamino-5-nitro-anthrachinon werden mit 18 g Natriumsulfid und 400 g Wasser zum Sieden erhitzt. Aus der dickflüssigen grünen Lösung fällt ein rotbrauner Niederschlag aus. Erhalten 4,5 g Rohprodukt vom Smp. 208—209°. Ausbeute = 95,7% der Theorie.

Nach dem Umkrystallisieren aus Amylalkohol erhält man rein rotbraune Nadeln. Smp. 209,5—210°.

Lösung in Xylol	:	rot
„ „ konz. Schwefelsäure	:	goldgelb
Farbe der Küpe	:	rot
λ in Xylol	:	483,8, 381,3
3,642 mg Subst. gaben 9,45 mg CO ₂ und 1,45 mg H ₂ O		
C ₂₂ H ₁₆ O ₄ N ₂	Ber. C 70,94	H 4,33%
	Gef. „ 70,77	„ 4,46%

1-p-Methoxybenzoylamino-5-amino-anthrachinon.

5 g feinst pulverisiertes 1-p-Methoxybenzoylamino-5-nitro-anthrachinon werden mit 18 g Natriumsulfid und 100 g Wasser zum Sieden erhitzt. Aus der dickflüssigen, dunkelgrünen Lösung scheidet sich das Reduktionsprodukt als orangeroter Niederschlag aus. Erhalten 4,5 g Rohprodukt vom Smp. 228—230°. Ausbeute = 97,8% der Theorie.

Aus Amylalkohol erhält man das reine 1-p-Methoxybenzoylamino-5-amino-anthrachinon in glänzenden orangeroten Nadeln. Smp. 237—238°¹⁾.

Lösung in Xylol	:	orange
„ „ konz. Schwefelsäure	:	gelbgrün
Farbe der Küpe	:	weinrot
λ in Xyllo	:	574,1, 446,2
4,244 mg Subst. gaben 11,00 mg CO ₂ und 1,72 mg H ₂ O		
C ₂₂ H ₁₆ O ₄ N ₂	Ber. C 70,94	H 4,33%
	Gef. „ 70,69	„ 4,52%

1-Benzoylamino-8-amino-anthrachinon.

10 g feinst pulverisiertes 1-Benzoylamino-8-nitro-anthrachinon werden mit 35 g Natriumsulfid in 200 g Wasser langsam zum Sieden erhitzt. Aus der dabei entstandenen dickflüssigen grünscharzen Lösung des Hydroxylaminderivates scheidet sich das 1,8-Monobenzoyl-diamino-anthrachinon als tiefroter Niederschlag aus. Nach einstündigem Erhitzen filtriert man heiss ab und wäscht mit heissem Wasser gut aus. Erhalten 8,5 g Rohprodukt vom Smp. 250—255°. Ausbeute = 92,4% der Theorie.

Bei zweimaligem Umkrystallisieren aus Chlorbenzol erhält man dasselbe rein in tiefroten mikroskopischen Prismen. Smp. 264—265°.

¹⁾ D.R.P. 462053 gibt dafür den Smp. 232—233° an.

Lösung in Xylol	:	gelborange
„ „ konz. Schwefelsäure	:	hellgelb
Farbe der Küpe	:	rot
λ in Bor-Schwefelsäure	:	570,2, 454,3
3,612 mg Subst. gaben 9,72 mg CO ₂ und 1,31 mg H ₂ O		
C ₂₁ H ₁₄ O ₃ N ₂	Ber. C 73,60 H 4,12%	
Gef. „ 73,40	„ 4,06%	(sublimiert)

1-o-Chlorbenzoylamino-8-amino-anthrachinon.

5 g feinst pulverisiertes 1-o-Chlorbenzoylamino-8-nitro-anthrachinon werden mit 18 g Natriumsulfid und 100 g Wasser 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Aus der dickflüssigen, dunkelgrünen Lösung fällt das Reduktionsprodukt als ziegelroter Brei aus. Erhalten 4,2 g Rohprodukt vom Smp. 238—240°. Ausbeute = 91,1% der Theorie.

Aus Chlorbenzol erhält man das reine 1-o-Chlorbenzoylamino-8-amino-anthrachinon in tiefroten mikroskopischen Nadeln. Smp. 245—246°.

Lösung in Xylol	:	gelb
„ „ konz. Schwefelsäure	:	gelb
Farbe der Küpe	:	orange
λ in Bor-Schwefelsäure	:	575,6, 493,0
0,4260 g Subst. gaben 0,1668 g AgCl		
C ₂₁ H ₁₃ O ₃ N ₂ Cl	Ber. Cl 9,42 Gef. Cl 9,69%	

1-p-Methoxybenzoylamino-8-amino-anthrachinon.

5,5 g feinst pulverisiertes 1-p-Methoxybenzoylamino-8-nitro-anthrachinon werden mit 20 g Natriumsulfid in 110 g Wasser zum Sieden erhitzt. Aus der entstandenen dickflüssigen grünen Lösung scheidet sich ein rotbrauner Niederschlag aus. Erhalten 5 g Rohprodukt vom Smp. 218—221°. Ausbeute = 98% der Theorie.

Lässt sich sehr schwer krystallisiert erhalten, aus Chlorbenzol in tiefroten mikroskopischen Nadeln. Smp. 223,5—224,5°.

Lösung in Xylol	:	rot
„ „ konz. Schwefelsäure	:	gelbgrün
Farbe der Küpe	:	gelbbraun
λ in Xylol	:	489,9, 376,1
3,665 mg Subst. gaben 9,507 mg CO ₂ und 1,476 mg H ₂ O		
C ₂₂ H ₁₆ O ₄ N ₂	Ber. C 70,94 H 4,33%	
Gef. „ 70,75	„ 4,50%	

Die Mikroanalysen wurden von den Herren Dr. M. Furter und A. Brack ausgeführt.

Farbstoffe.

1) 2 Mol 1-Benzoylamino-5-amino-anthrachinon + Oxalchlorid.

Es werden 5 g 1-Benzoylamino-5-amino-anthrachinon und 150 g o-Dichlorbenzol in einem Rundkolben mit Rührwerk und Rückfluss zum Sieden erhitzt, bis alles Monobenzoyl-diamino-anthrachinon gelöst ist. Nun wird wieder erkalten gelassen bis auf 70°, dann lässt

man unter heftigem Rühren langsam 1,25 g Oxalchlorid, gelöst in 10 g o-Dichlorbenzol, zutropfen. Es bildet sich dabei sofort eine gelbgrüne, dickflüssige Masse, welche das Chlorid des entstandenen Oxaminsäurederivates darstellt. Darauf wird ebenfalls unter Rühren die Temperatur auf 100—115° gesteigert. Bei ca. 80° beginnt eine ziemlich heftige Salzsäureentwicklung und die dickflüssige Masse wird allmählich wieder dünnflüssig unter Abscheidung eines feinen gelben Niederschlages. Man rührt nun noch solange bei 110—115°, bis sich ein vollständig homogener Niederschlag gebildet und die Salzsäureentwicklung fast aufgehört hat.

Nach 2—4 Stunden wird heiss abgesaugt und der feine gelbe Niederschlag zuerst mit o-Dichlorbenzol, dann mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Der isolierte Farbstoff gibt aus stumpfblauer Küpe ein schönes klares Gelb.

Lösung in Xylol	: schwach gelb
„ „ konz. Schwefelsäure	: schmutzig rotbraun
Farbe der Küpe	: stumpfblau
λ in konz. Schwefelsäure	: 575,3, 448,8

Farbevorschrift für Baumwolle: Der Farbstoff wird mit Natronlauge und Hydrosulfit bei 40—50° verküpt. Dann wird die ausgekochte Ware eingegangen und etwa $\frac{3}{4}$ —1 Stunde bei 50° hantiert unter Zusatz von Glaubersalz oder Kochsalz. Nachher wird mit kaltem Wasser gut gespült und verhängen gelassen. Zum Schluss seift man noch $\frac{1}{2}$ Stunde kochend. Damit der Farbstoff gut egalisiert, ist es vorteilhaft, der Küpe etwas Nekal BX zuzugeben. Das kochende Seifen ist zur Erzielung des normalen Farbtönen und einer guten Echtheit unbedingt erforderlich.

Der Farbstoff besitzt Affinität zu Wolle, Seide, Kunstseide und Jute.

2) 2 Mol 1-o-Chlorbenzoylamino-5-amino-anthrachinon + Oxalylchlorid.

Die Kondensation wird wie bei 1) beschrieben durchgeführt. Der isolierte Farbstoff gibt aus rotvioletter Küpe ein klares helles Grüngelb.

Lösung in Xylol	: grüngelb
„ „ konz. Schwefelsäure	: gelb
Farbe der Küpe	: rotviolett
λ in konz. Schwefelsäure	: 461,8

Der Farbstoff wird ausgefärbt wie bei 1) angegeben; er zeigt Affinität zu Wolle, Seide und Jute.

3) 2 Mol 1-m-Methoxybenzoylamino-5-amino-anthrachinon + Oxalylchlorid.

Die Kondensation wird ausgeführt wie bei 1) beschrieben. Der isolierte Farbstoff gibt aus rosaroter Küpe ein sehr schönes klares volles Gelb.

Lösung in Xylol	: gelb
„ „ konz. Schwefelsäure	: gelborange
Farbe der Küpe	: rosa
λ in Bor-Schwefelsäure	: 508,7 443,4

Der Farbstoff wird ausgefärbt wie bei 1) angegeben; er hat Affinität zu Wolle, Seide, Kunstseide und Jute.

4) 2 Mol 1-p-Methoxybenzoylamino-5-amino-anthrachinon + Oxalylchlorid.

Die Kondensation wird wie bei 1) beschrieben durchgeführt. Der isolierte Farbstoff gibt aus rotvioletter Küpe ein reines Gelborange.

Lösung in Xylol	: gelb
„ „ konz. Schwefelsäure	: rot
Farbe der Küpe	: rotviolett
λ in konz. Schwefelsäure	: 464,0, 431,0

Der Farbstoff wird ausgefärbt wie bei 1) angegeben, er besitzt Affinität zu Wolle, Seide, Kunsteide und Jute.

5) 2 Mol 1-Benzoylamino-8-amino-anthrachinon + Oxalylchlorid.

Die Kondensation wird wie bei 1) beschrieben durchgeführt. Der isolierte Farbstoff gibt aus rotbrauner Küpe ein tiefes, weniger reines Gelb.

Lösung in Xylol	: gelb
„ „ konz. Schwefelsäure	: tiefgelb
Farbe der Küpe	: rotbraun
λ in konz. Schwefelsäure	: 458,9

Färbervorschrift für Baumwolle: Der Farbstoff wird mit Natronlauge von 38° Bé. und Hydrosulfit bei 20–25° verküpt. Dann wird die ausgekochte Ware eingegangen und etwa $\frac{3}{4}$ –1 Stunde bei 20–25° hantiert. Der Zusatz an Glaubersalz oder Kochsalz ist doppelt so gross wie bei der Färbervorschrift 1), und zwar 20–25 g im Liter. Nachher wird mit kaltem Wasser gut gespült und verhängen gelassen. Zum Schluss seift man noch eine halbe Stunde kochend.

6) 2 Mol 1-o-Chlorbenzoylamino-8-amino-anthrachinon + Oxalylchlorid.

Die Kondensation wird wie bei 1) beschrieben durchgeführt. Der isolierte Farbstoff gibt aus weinroter Küpe ein tieferes Grüngelb.

Lösung in Xylol	: gelbgrün
„ „ konz. Schwefelsäure	: orange
Farbe der Küpe	: weinrot
λ in konz. Schwefelsäure	: 526,4, 473,4

Der Farbstoff wird ausgefärbt wie bei 5) angegeben.

7) 2 Mol 1-p-Methoxybenzoylamino-8-amino-anthrachinon + Oxalylchlorid.

Die Kondensation wird wie bei 1) beschrieben durchgeführt. Der isolierte Farbstoff gibt aus roter Küpe ein weniger reines Gelborange.

Lösung in Xylol	: gelb
„ „ konz. Schwefelsäure	: orangebraun
Farbe der Küpe	: rot
λ in konz. Schwefelsäure	: 458,5

Der Farbstoff wird ausgefärbt wie bei 5) angegeben, er besitzt ebenfalls wie alle andern Affinität zu Wolle, Seide, Kunstseide und Jute.

Zusammenfassung.

Bei der Dinitrierung des Anthrachinons nach den bekannten gebräuchlichen Methoden wurden rein erhalten: ca. 40 % 1,5-Dinitro-anthrachinon vom Smp. 384,5—385°, 37 % 1,8-Dinitro-anthrachinon vom Smp. 311—312°, ferner 12—15 % 1,6-Dinitro-anthrachinon vom Smp. 255—257°. Das 1,7-Dinitro-anthrachinon konnte nur unrein gewonnen werden, während die 2,6- und 2,7-Dinitro-anthrachinone überhaupt nicht isoliert wurden.

Es wurde gefunden, dass sich auf spektroskopischem Wege sehr einfach der Gehalt an 1,5-Dinitro-anthrachinon in 1,8-Dinitro-anthrachinon bestimmen lässt.

Durch partielle Reduktion von 1,5- und 1,8-Dinitro-anthrachinon mit Dimethylanilin wurde das 1,5- und 1,8-Nitro-amino-anthrachinon gewonnen.

Aus den 1,5- und 1,8-Nitro-amino-anthrachinonen wurden durch Benzoylieren mit Benzoylchlorid und substituierten Benzoylchloriden, dann durch nachfolgende Reduktion der erhaltenen Benzoylamino-nitro-anthrachinone mit Natriumsulfid, verschiedene monobenzoylierte Diamino-anthrachinone hergestellt.

Aus den Monobenzoyl-diamino-anthrachinonen wurden durch Kondensation mit Oxalylehlorid gelbe Küpenfarbstoffe erhalten.

Von diesen Farbstoffen sind nur drei interessant und besitzen technische Bedeutung: nämlich diejenigen, welche erhalten werden durch Kondensation von 1-Benzoylamino-5-amino-, 1-m-Methoxybenzoylamino-5-amino- und 1-p-Methoxybenzoylamino-5-amino-anthrachinon mit Oxalylehlorid.

Organisch-technisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Techn.
Hochschule, Vorsteher Prof. Dr. H. E. Fierz-David.
Zürich, im Oktober 1931.

Neue Versuche über den Einfluss des Blatt-Xanthophylls auf das Wachstum von Ratten

von H. v. Euler, P. Karrer und M. Rydbom.

(4. XI. 31.)

Nachdem nachgewiesen war, dass Carotin in Tagesdosen von 5—10 γ das normale Wachstum von Vitamin-A-frei gemachten Ratten wiederherstellt, haben wir die übrigen bekannten Carotinoide auf ihre Wachstumswirkung geprüft¹⁾. Diese Versuche, sowie spätere Ergänzungen fielen aber im wesentlichen negativ aus, sodass Carotin der einzige Wachstumsfaktor unter den Lipochromen zu sein schien. Hinsichtlich Xanthophyll wurde allerdings über kleine Wachstumseffekte berichtet²⁾, die aber zunächst nicht weiter verfolgt wurden.

Da es nunmehr gelungen ist, die chemische Konstitution des Carotins und des Xanthophylls weitgehend aufzuklären und dadurch einen Einblick in die Art ihrer chemischen Verwandtschaft zu gewinnen³⁾, tritt das Problem in den Vordergrund, welche Konstitutionseigentümlichkeiten die Sonderstellung des Carotins als Wachstumssubstanz bedingen. Die Verfolgung dieser Frage hat zu neuen Versuchen über Xanthophyll Veranlassung gegeben, deren Ergebnisse zwar bis jetzt noch sehr lückenhaft erscheinen, welche aber vielleicht geeignet sind, unsere Kenntnisse über die Biochemie der A-Vitamine zu erweitern.

Bevor über unsere Versuche berichtet wird, mag kurz auf die Angaben der Literatur hingewiesen werden.

Palmer und *Kempster* kamen 1919 auf Grund von Experimenten an jungen Hühnern zum Resultat, „that the natural yellow pigment of fowls which is derived from the xanthophyll of the food bears no important relation to growth or to the functions of fecundity and reproduction, at least for one generation“⁴⁾. Bald darauf studierten *Rosenheim* und *Drummond*⁵⁾ die gleiche Frage an Ratten; darüber schreiben *Willmot* und *Moore*⁶⁾: „As this material was impure and an indication of growth was obtained, the results were rightly considered inconclusive.“

¹⁾ *P. Karrer, B. und H. v. Euler*, Sv. Vet. Akad., Arkiv f. Kemi, **10** B, Nr. 2 (1928/29).

²⁾ *B. und H. v. Euler und P. Karrer*, Helv. **12**, 278 (1929). — Bezügl. der isomeren Luteine vergl. die Bemerkung von *Euler, Karrer und Rydbom* in B. **62**, 2445 u. zw. 2448 (1929).

³⁾ Helv. **13**, 1084, Pflanzenfarbstoffe XXV. Über die Konstitution des Lycopins und Carotins, von *P. Karrer, A. Helfenstein, H. Wehrli und A. Wettstein* (1930).

⁴⁾ *L. S. Palmer und H. L. Kempster*, J. Biol. Chem. **39**, 299 (1919).

⁵⁾ *Rosenheim und Drummond*, Lancet **1920**, I, 862.

⁶⁾ *Willmot und Moore*, Biochem. J. **21**, 86 (1927).

Sorgfältige Versuche mit Blatt-Xanthophyll aus Nessel-Blättern haben *Willimot* und *Th. Moore*¹⁾ angestellt. Das Xanthophyll war nach *Jørgensen* und *Stiles* dargestellt und dreimal aus Methylalkohol umkrystallisiert worden. Die Krystalle schmolzen bei 172°. Leider stand aber den englischen Forschern eine so geringe Menge zur Verfügung, dass nur 2 Albino-Ratten damit geprüft werden konnten. Unter normalen Versuchsbedingungen kamen *Willimot* und *Moore* zum Resultat, dass reine Xanthophyll-Krystalle aus Brennessel-Blättern „cannot be identical with vitamin A.“

Seit dieser 1926 ausgeführten Untersuchung haben sich unsere Kenntnisse über Vitamin A und die Substanzen, von dem es abstammt, wesentlich erweitert. Aber abgesehen davon muss auch die seither festgestellte Vielheit der Xanthophylle (Blatt-Xanthophyll, Zeaxanthin und sauerstoffreichere Carotinoide) die Beurteilung der früheren Versuche beeinflussen.

Der Schmelzpunkt des von *Willimot* und *Moore* benutzten Präparates entspricht nahe dem von *Willstätter* und *Stoll*²⁾ für Xanthophyll aus grünen Blättern angegebenen, nämlich 173—174° (korr.).

P. Karrer, *H. Salomon* und *H. Wehrli* gelang es später³⁾, den Schmelzpunkt des Blatt-Xanthophylls durch weiteres Umkrystallisieren bis gegen 190° zu erhöhen, was später durch *R. Kuhn*, *A. Winterstein* und *E. Lederer*⁴⁾ bestätigt wurde. Da auch Präparate vom Smp. 173—174° gleiche analytische Daten wie die hochschmelzenden liefern, besteht die Vermutung, dass das ursprüngliche Blatt-Xanthophyll eine Mischung von Isomeren ist, worauf auch die von *Zechmeister*⁵⁾ beobachteten Verschiedenheiten der optischen Drehung verschiedener Xanthophyll-Präparate hindeuten.

Jedenfalls wird man nunmehr das von *Willimot* und *Moore* verwendete Xanthophyll-Präparat nicht mehr als genügend definiert ansehen, und schon dadurch rechtfertigen sich neue Versuche, zu denen ausserdem noch Wachstums-Versuche mit Luteingemischen Veranlassung gaben.

Bei den hier zu beschreibenden Versuchen ist Xanthophyll vom Schmelzpunkt 192° zur Anwendung gekommen; es war im Züricher Institut aus Brennesseln bereitet worden.

Die Reinigung des Xanthophyll-Präparates geschah durch häufiges Auskochen mit grossen Mengen Petroläther und nachherige mehrfache Krystallisation aus Methylalkohol.

¹⁾ *Willimot* und *Moore*, *Biochem. J.* **21**, 86 (1927).

²⁾ *Willstätter* und *Stoll*, *Untersuchungen*. Berlin **1913**, 231 u. ff.

³⁾ *P. Karrer*, *H. Salomon* und *H. Wehrli*, *Helv.* **12**, 792 (1929); **13**, 86 (1930).

⁴⁾ *Z. physiol. Ch.* **197**, 141 (1931).

⁵⁾ *Zechmeister* und *v. Cholnoky*, *A.* **481**, 42 (1930).

Nachdem dieses Präparat, wie unten beschrieben wird, Wachstumswirkungen in Dosen von 0,037 mg gezeigt hatte, war es für uns natürlich besonders wichtig einen ev. Carotingehalt des Präparates quantitativ festzustellen, auf welchen die Wachstumswirkung zurückgeführt werden könnte. Deswegen wurde eine gesättigte Petrolätherlösung dieses Xanthophyllpräparates mit 90-proz. Methanol mehrfach ausgeschüttelt. Die Petroleumätherschicht war dann nur noch schwach gelb und wurde kolorimetrisch mit der ursprünglichen Lösung verglichen. Erst die 50-fache Verdünnung dieser Lösung gab einen übereinstimmenden kolorimetrischen Effekt und im Petroläther hatte sich somit nicht mehr als 2% des Xanthophylls gelöst.

Die Petrolätherschicht wurde eingedunstet, der Rückstand in Chloroform gelöst und spektrometrisch untersucht; dabei wurden die folgenden Banden erhalten:

487 $m\mu$, 457 $m\mu$ und 425 $m\mu$.

welche mit den Xanthophyllbanden identisch sind¹⁾.

Mit den gefundenen Banden stimmen diejenigen des Carotins also nicht überein, und wir nehmen auch nicht an, dass es sich um Carotinbanden handelt, welche etwa durch Lösungsgenossen des Carotins verschoben sind. Aber auch wenn hier noch etwas Carotin vorliegen würde, was wir für sehr unwahrscheinlich halten, so würde bei Anwesenheit von 2% Carotin in unserer Tagesdosis Xanthophyllpräparat die täglich eingeführte Menge Carotin nicht mehr als 0,74 γ betragen, eine unter normalen Umständen unzureichende Carotindosis.

Was nun unsere Beobachtungen über die Wirkung dieses Präparates betrifft, so führen wir hier unsere letzte Serie an 4 Ratten an, von welchen sämtliche mit der Dosis von 0,037 mg während 4 Wochen gewachsen sind, wie die folgenden Kurven zeigen. Nach dieser Zeit nimmt das Wachstum ab und hört dann auf. Es konnte, wenn auch nicht regelmässig, durch Carotinmengen, die an sich zum Wachstum unzureichend sind, wieder in Gang gebracht werden. Rattenstamm des Stockholmer Institutes; Grundkost wie in unseren vorhergehenden Untersuchungen.

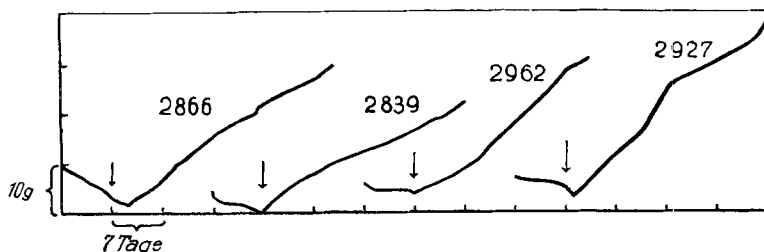


Fig. 1.

Tagesdosis: 0,037 mg Xanthophyll.

¹⁾ Vergl. hierzu auch R. Kuhn und A. Winterstein, B. 64, 328 (1931).

Wie schon vor einiger Zeit in einem Vortrag betont wurde, ziehen wir hieraus nicht den Schluss, dass Xanthophyll das Carotin als Wachstumsfaktor ersetzen kann. Wie die Untersuchung der Lebern gezeigt hat, ist seine Umwandlung und Speicherung im Tierkörper eine ganz andere als die des Carotins. Wohl aber stärken diese neuen Versuche unsere Auffassung, dass für die im Wachstum zum Ausdruck kommenden Aufbau-Reaktionen unter den Carotinoiden das Carotin nicht allein in Betracht kommt. Die Speicherung des Xanthophylls bzw. Luteins in anderen Organen als der Leber scheint auch die Wachstumswirkung des Carotins zu beeinflussen, und wir sind damit beschäftigt, diese Beziehungen quantitativ aufzuklären.

Stockholm und Zürich, Chemische Institute der
Universitäten.

Zur Kenntnis des Vitamins-A aus Fischtranen II

von P. Karrer, R. Morf und K. Schöpp.

(5. XI. 31.)

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung von *H. von Euler* und *P. Karrer*¹⁾ wurde mitgeteilt, dass sich aus dem Tran einer Makrelenart, *Scombresox saurus*, ein unverseifbarer Anteil mit hohen *Lovibond*-Werten gewinnen lässt. Wir haben denselben in ähnlicher Weise zu reinigen versucht wie dies mit dem Vitamin-A-Präparat aus *Hippoglossus hippoglossus* geschah²⁾; da uns von dem *Scombresox*-Tran eine genügende Menge zur Verfügung stand, für dessen Beschaffung wir *Hrn. Prof. v. Euler* zu Dank verbunden sind, konnte die Reinigung hier noch weiter getrieben werden.

Wie bei der Verarbeitung des unverseifbaren Anteils des *Hippoglossus*-Tranes haben wir auch beim *Scombresox*-Präparat die Entfernung der Sterine durch Ausfrieren der Methanol-Lösung bei tiefer Temperatur (Kohlendioxyd-Aceton-Mischung) vorgenommen. Der Vitaminanteil bleibt dann gelöst. Er wurde hierauf in Petroläther übergeführt und die Petrolätherlösung durch eine Kolonne von Faser-

¹⁾ Helv. **14**, 1040 (1931).

²⁾ Helv. **14**, 1036 (1931). Auf Seite 1038 genannter Abhandlung, Zeile 16 von unten, ist als Grenzdosis für normale Zuwachswirkung der gereinigten *Hippoglossus* Vitaminpräparate irrtümlicherweise 0,005 mg (5 γ) angegeben. Wie aus der nachfolgenden Abhandlung von *H. v. Euler* und *P. Karrer* (Helv. **14**, 1040 (1931)) hervorgeht, beträgt die Grenzdosis 10 mal weniger, d. h. 0,0005 mg (0,5 γ).

Wie schon vor einiger Zeit in einem Vortrag betont wurde, ziehen wir hieraus nicht den Schluss, dass Xanthophyll das Carotin als Wachstumsfaktor ersetzen kann. Wie die Untersuchung der Lebern gezeigt hat, ist seine Umwandlung und Speicherung im Tierkörper eine ganz andere als die des Carotins. Wohl aber stärken diese neuen Versuche unsere Auffassung, dass für die im Wachstum zum Ausdruck kommenden Aufbau-Reaktionen unter den Carotinoiden das Carotin nicht allein in Betracht kommt. Die Speicherung des Xanthophylls bzw. Luteins in anderen Organen als der Leber scheint auch die Wachstumswirkung des Carotins zu beeinflussen, und wir sind damit beschäftigt, diese Beziehungen quantitativ aufzuklären.

Stockholm und Zürich, Chemische Institute der
Universitäten.

Zur Kenntnis des Vitamins-A aus Fischtranen II

von P. Karrer, R. Morf und K. Schöpp.

(5. XI. 31.)

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung von *H. von Euler* und *P. Karrer*¹⁾ wurde mitgeteilt, dass sich aus dem Tran einer Makrelenart, *Scombresox saurus*, ein unverseifbarer Anteil mit hohen *Lovibond*-Werten gewinnen lässt. Wir haben denselben in ähnlicher Weise zu reinigen versucht wie dies mit dem Vitamin-A-Präparat aus *Hippoglossus hippoglossus* geschah²⁾; da uns von dem *Scombresox*-Tran eine genügende Menge zur Verfügung stand, für dessen Beschaffung wir *Hrn. Prof. v. Euler* zu Dank verbunden sind, konnte die Reinigung hier noch weiter getrieben werden.

Wie bei der Verarbeitung des unverseifbaren Anteils des *Hippoglossus*-Tranes haben wir auch beim *Scombresox*-Präparat die Entfernung der Sterine durch Ausfrieren der Methanol-Lösung bei tiefer Temperatur (Kohlendioxyd-Aceton-Mischung) vorgenommen. Der Vitaminanteil bleibt dann gelöst. Er wurde hierauf in Petroläther übergeführt und die Petrolätherlösung durch eine Kolonne von Faser-

¹⁾ Helv. **14**, 1040 (1931).

²⁾ Helv. **14**, 1036 (1931). Auf Seite 1038 genannter Abhandlung, Zeile 16 von unten, ist als Grenzdosis für normale Zuwachswirkung der gereinigten *Hippoglossus* Vitaminpräparate irrtümlicherweise 0,005 mg (5 γ) angegeben. Wie aus der nachfolgenden Abhandlung von *H. v. Euler* und *P. Karrer* (Helv. **14**, 1040 (1931)) hervorgeht, beträgt die Grenzdosis 10 mal weniger, d. h. 0,0005 mg (0,5 γ).

tonerde filtriert. Die obersten Adsorptionsschichten halten noch Spuren von Sterinen zurück, in den untersten finden sich geringe Mengen von Substanzen, die etwas tiefere *Lovibond*-Werte geben, vermutlich niedriger molekulare Beimengungen. Die Mittelschichten geben nach dem Eluieren Vitamin-Präparate der besten *Lovibond*-Zahlen.

Diese Mittelfractionen wurden hierauf einer zweiten fraktionierten Adsorption an Tonerde unterworfen und das Adsorbat wieder in eine obere, eine mittlere und eine untere Schicht aufgeteilt. Das aus der Mittelschicht eluierte Vitamin-Präparat zeigte nach dem Trocknen im Hochvakuum folgende Analysenzahlen:

C 84,0; 83,9 H 10,57; 10,70%

Das Abgelöste aus der unteren Adsorptionsschicht besass die Zusammensetzung:

C 84,01 H 10,7%

Hierauf wurde das Präparat einer dritten fraktionierten Adsorption unterzogen. Die Mittelfraktion hatte jetzt folgende Zusammensetzung:

C 83,70 H 10,50%

Daraus geht hervor, dass sich durch weitere Adsorptionen die Zusammensetzung des Präparates nicht mehr stark zu ändern scheint. Die gefundenen Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte harmonisieren am besten mit der Formel $C_{20}H_{30}O$, für welche sich berechnet:

C 83,86 H 10,57%

oder mit der Formel $C_{22}H_{32}O$, welche erfordert:

C 84,56 H 10,33%

Die Verbindung ist ein Alkohol und lässt sich verestern¹⁾. Von verschiedenen hergestellten Estern erwähnen wir hier denjenigen der p-Nitrobenzoesäure und das Acetat. Sie unterscheiden sich von der unveresterten Substanz in ihren Löslichkeiten beträchtlich, insbesondere sind sie in Methanol viel schwerer löslich. Der p-Nitrobenzoesäure-ester löst sich auch bei 20° in Methylalkohol schwer. Wir haben ihn infolgedessen durch fraktionierte Auskochung mit diesem Lösungsmittel in 5 verschiedene Fraktionen zerlegt und einzelne Fraktionen analysiert, um eventuelle Unterschiede in der Zusammensetzung festzustellen. Diese gingen indessen kaum über die üblichen Analysenfehler hinaus. Es wurde gefunden:

¹⁾ In einer interessanten Abhandlung von *H. Vogt*, die sich in *Merck's Jahresbericht* 1930 S. 34 findet, ist bereits angegeben, dass sich Vitamin-A verestern lässt. Doch betrug die kleinste Dosis jener Präparate, die noch Zuwachswirkung hatte, 0,02 mg, während sie für unsere Vitamin-A-Präparate bei ca. 0,0005 mg liegt.

Vorfraction mit kaltem CH ₃ OH extrahiert, nicht analysiert	2. Ester- fraktion	3. Ester- fraktion	4. Ester- fraktion	5. Schwerst- lösliche Ester- fraktion
		C 75,0% H 7,7% N 3,22%	C 74,74% H 7,80% N 3,29%	C 74,40% H 8,0% N 3,13%

Für eine Formel $C_{20}H_{29}O \cdot CO \cdot C_6H_4NO_2$ berechnen sich C = 74,45%, H = 7,64%, N = 3,2%.

Das Acetat des Scombresox-Vitamin-A-Präparates wurde durch Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf das in Pyridin gelöste Präparat bereitet. Auch dieser Ester ist in Methanol schwerer löslich als die unveresterte Verbindung, immerhin löst er sich noch so leicht, dass das Ausfällen bei niedriger Temperatur erfolgen muss. Wir haben das Acetat bei tiefer Temperatur abgenutscht, mit kaltem Methanol gründlich ausgewaschen und nach dem Trocknen im Hochvakuum zur Analyse gebracht. Dabei ergaben sich folgende Werte:

C 80,23	H 9,64%
Ber. für $C_{20}H_{29}O \cdot COCH_3$	
C 80,43	H 9,82%

Das Vitamin A lässt sich aus dem Acetat durch Verseifen mit alkoholischer Lauge (60° C) zurückgewinnen. Das durch Adsorption wieder gereinigte freie Vitamin-A-Präparat hatte dann folgende Zusammensetzung:

C 84,05; 84,02	H 10,63; 10,67%
----------------	-----------------

d. h. es stimmte in Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt mit dem gereinigten Vitamin-Präparat vor der Überführung in das Acetat überein. Auch im *Lovibond*-Wert hatte sich nichts geändert. Die Verbindung ist wie das entsprechende Hippoglossus-Präparat ein schwach hellgelbes dickes Öl, welches nur noch in der Wärme fließt.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass das Vitamin A aus Scombresox saurus ein Alkohol ist, der sich verestern lässt, und wir glauben ferner, den Schluss ziehen zu dürfen, dass die Präparate, die wir in Händen haben, nicht allzu inhomogen sind, da sich ihre analytische Zusammensetzung durch die verschiedenen Reinigungsoperationen nicht nachweisbar veränderte. Trotzdem besteht die Wahrscheinlichkeit, dass noch eine Mischung von verwandten Stoffen vorliegt, wie dies etwa beim Roh-Carotin aus Rüben oder bei vielen Terpenen der Fall ist. Dagegen halten wir es für weniger wahrscheinlich, dass gruppenfremde Verbindungen in erheblicher Menge darin vorkommen, da sich diese bei den angewandten Reinigungsverfahren in einer Beeinflussung der Analysenergebnisse hätten verorten müssen.

In diesem Zusammenhang sei bemerkt, dass ein nach besonderer Methode gewonnenes Destillat von Hippoglossus-Vitamin die Zusammensetzung C 84,07, H 10,68, also identisch mit den obigen Werten, aufwies.

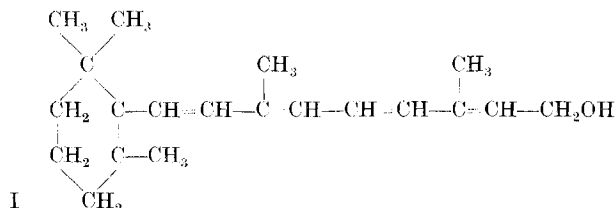
Die Vitamin-A-Präparate drehen die Ebene des polarisierten Lichtes nicht; auch aus diesem Grunde können nennenswerte Mengen der stark optisch aktiven Sterine oder D-Vitamine nicht darin enthalten sein¹⁾. — Molekulargewichtsbestimmungen in Campher führten zu Werten, die zwischen 300 und 320 lagen.

Für die Beurteilung der Konstitution des Hauptbestandteils des vorliegenden Präparates sind die folgenden Beobachtungen massgebend:

Der Abbau mit Ozon ergibt wie derjenige des Hippoglossus-Vitamin-Präparates erhebliche Mengen Géronsäure; die Ausbeute ging noch etwas über die beim Hippoglossus-Präparat erzielte hinaus. Der Abbau mit Permanganat lieferte eine Essigsäuremenge, die 9,7% Kohlenstoff-Methyl entspricht; die beim Abbau mit Chromsäure gebildete Essigsäure zeigt 16,3% Kohlenstoff-Methyl an. Bei der katalytischen Reduktion des Präparates wurde eine Wasserstoffmenge aufgenommen, welche für eine Verbindung vom Mol.-Gew. 286 4,9 Mol H₂, für eine Substanz vom Mol.-Gew. 312 5,4 Mol H₂ entspricht. Die Analyse des im Vakuum destillierten Hydrierungsproduktes führte zu folgenden Werten:

1. Fraktion	C 81,35	H 13,65%
2. Fraktion	„ 81,65	„ 13,69%
Ber. für C ₂₀ H ₄₀ O	„ 81,0	„ 13,60%
für C ₂₂ H ₄₄ O	„ 81,4	„ 13,60%.

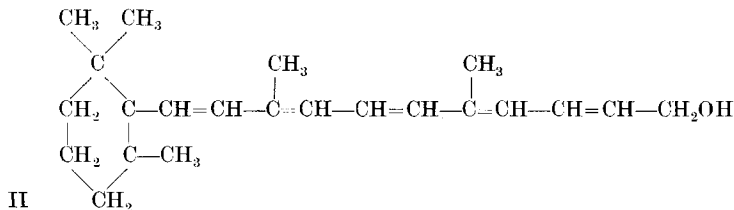
Diese Ergebnisse sowie die Resultate der Elementaranalyse und die optische Inaktivität des Vitamin-Präparates sind am besten mit folgender Formel vereinbar, die wir indessen unter ausdrücklichem Vorbehalt in Erwägung ziehen:



Diese Formel verlangt 83,85% C, 10,57% H, ferner 10,5% C-Methyl, welche sich bei der Oxydation mit Permanganat nachweisen lassen (die beiden Methylgruppen der Seitenkette) und 15,8% C-Methyl, welches bei der Oxydation mit Chromsäure in Essigsäure übergeht.

¹⁾ Tierversuche, in denen auf Vitamin-D geprüft wurde, fielen negativ aus.

Nicht ausgeschlossen halten wir ferner eine um 2 C-Atome reichere Strukturformel, nämlich die folgende:



Die Analysenergebnisse — mit Ausnahme derjenigen des Hydrierungsproduktes — stimmen zwar mit letzterer etwas schlechter überein; da indessen bei nicht krystallisierenden Substanzen eine vollständige Reinigung naturgemäss grosse Schwierigkeiten macht, kann das bisher vorliegende analytische Material die mit Formel I nahe verwandte Formel II nicht ausschliessen.

Durch diese Untersuchung glauben wir den Nachweis erbracht zu haben, dass in den Fischtranen ein Poly-en vorkommt, welches das gleiche Kohlenstoffring-System und eine ähnlich gebaute aliphatische Seitenkette wie Carotin enthält; dieses Poly-en ist der oder einer der Träger der starken Blaufärbung, welche beim Zusammenbringen solcher Fischtrane mit Antimonchlorid auftritt.

Da nach den Untersuchungen von *Th. Moore* und *H. von Euler*, die die *Lovibond*-Reaktion zeigende Verbindung in der Leber erst nach Fütterung der Tiere mit Carotin erscheint, und die in der Leber gefundene Substanz eine carotinähnliche Struktur besitzt, ist es nahelegend, ihre Entstehung in der Leber auf einen Abbau des Carotins zurückzuführen.

Durch zahlreiche Untersuchungen von verschiedenen Seiten ist nachgewiesen worden, dass zwischen der *Lovibond*-Zahl und der Zuwachswirkung der Tranpräparate im Grossen und Ganzen Parallelität besteht. Wir halten es daher für wahrscheinlich, dass das Poly-en des Tranes ein solcher Zuwachsfaktor ist. Ob er allein für die Vitamin-A-Wirkung der Trane verantwortlich gemacht werden kann, oder ob darin andere Zuwachsfaktoren vorkommen, müssen weitere Untersuchungen zeigen.

Schliesslich möchten wir noch ein Wort über die *Lovibond*-Werte der gereinigten Vitamin-A-Präparate beifügen. Längere Erfahrungen haben uns zur Überzeugung gebracht, dass diese nicht unwesentlich von der Zeit, welche zwischen der Mischung der Reaktionslösung und der Ablesung liegt, ferner von den relativen Präparat-Konzentrationen, mit welchen die Messungen erfolgen, und endlich, wenn auch in geringerem Mass, von der Beleuchtung der Apparatur abhängen. Die Zahlen werden daher nur vergleichbar, wenn sie unter analogen äusseren Bedingungen gewonnen wurden.

Die *Lovibond*-Werte der gereinigten Scombresox-Vitamin-A-Präparate gehen nicht über die an Hippoglossus-Präparaten beobachteten¹⁾ hinaus. Vergleichende Messungen der C. L. O.-Einheiten der wichtigsten Carotinoide unter genau definierten Bedingungen sind z. Z. im Laboratorium *H. v. Euler's* im Gang.

Eine ausführliche Beschreibung der Versuche, über deren Resultate wir vorstehend berichtet haben, soll später erfolgen.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Reduktionen mit Bleinatrium II

von **Aron Goldach.**

(1. XI. 31.)

1. *Einleitung.*

Fr. Fichter und *I. Stein*²⁾ haben vor kurzem gezeigt, dass beim Zusammenbringen von Aceton mit Bleinatrium und Schwefelsäure neben dem normalen Reduktionsprodukt Pinakon flüchtige Bleiisopropyl-Verbindungen entstehen, genau wie bei der elektrochemischen Reduktion nach *J. Tafel* an Kathoden aus reinem Blei mit hoher Stromdichte.

Diese erste Bearbeitung der Aufgabe, einen bisher ohne Elektrolyse nicht erreichbaren Reduktionseffekt mit rein chemischen Mitteln nachzuahmen, hat zwar den Weg zur Lösung des Problems gewiesen, doch waren die Ausbeuten an Bleiisopropyl-Verbindungen einstellend so gering, dass an eine Isolierung und Charakterisierung der Stoffe nicht zu denken war. Ich stellte mir darum das Ziel, das Verfahren so auszubauen, dass die Produkte gereinigt und analysiert werden könnten. Die Neuerungen betreffen sowohl die Darstellung des Bleinatriums als das Reduktionsverfahren.

2. *Darstellung von Bleinatrium.*

Um grössere Mengen der Legierung auf einmal darzustellen, kommen nur Porzellanschiffchen in Betracht³⁾, wegen der Kostspieligkeit und Zerbrechlichkeit von Magnesiumschiffchen von grössern Abmessungen. Doch lässt sich leicht das Porzellangefäss durch einen Überzug von Magnesiumoxyd schützen.

Ein Porzellanschiffchen von 205 mm Länge, 20 mm Breite und 13 mm Tiefe wird mit trockener gebrannter Magnesia zur Hälfte gefüllt und das Pulver dann mit einem Glasstab tüchtig zusammengepresst, so dass der Boden mit einer etwa 2 mm hohen,

¹⁾ Helv. **14**, 1036, 1040 (1931).

²⁾ Helv. **14**, 1205 (1931).

³⁾ Metalle dürfen mit dem reinen Blei nicht in Berührung kommen.

Die *Lovibond*-Werte der gereinigten Sombresox-Vitamin-A-Präparate gehen nicht über die an Hippoglossus-Präparaten beobachteten¹⁾ hinaus. Vergleichende Messungen der C. L. O.-Einheiten der wichtigsten Carotinoide unter genau definierten Bedingungen sind z. Z. im Laboratorium *H. v. Euler's* im Gang.

Eine ausführliche Beschreibung der Versuche, über deren Resultate wir vorstehend berichtet haben, soll später erfolgen.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Reduktionen mit Bleinatrium II

von **Aron Goldach.**

(1. XI. 31.)

1. *Einleitung.*

Fr. Fichter und *I. Stein*²⁾ haben vor kurzem gezeigt, dass beim Zusammenbringen von Aceton mit Bleinatrium und Schwefelsäure neben dem normalen Reduktionsprodukt Pinakon flüchtige Bleiisopropyl-Verbindungen entstehen, genau wie bei der elektrochemischen Reduktion nach *J. Tafel* an Kathoden aus reinem Blei mit hoher Stromdichte.

Diese erste Bearbeitung der Aufgabe, einen bisher ohne Elektrolyse nicht erreichbaren Reduktionseffekt mit rein chemischen Mitteln nachzuahmen, hat zwar den Weg zur Lösung des Problems gewiesen, doch waren die Ausbeuten an Bleiisopropyl-Verbindungen einstellend so gering, dass an eine Isolierung und Charakterisierung der Stoffe nicht zu denken war. Ich stellte mir darum das Ziel, das Verfahren so auszubauen, dass die Produkte gereinigt und analysiert werden könnten. Die Neuerungen betreffen sowohl die Darstellung des Bleinatriums als das Reduktionsverfahren.

2. *Darstellung von Bleinatrium.*

Um grössere Mengen der Legierung auf einmal darzustellen, kommen nur Porzellanschiffchen in Betracht³⁾, wegen der Kostspieligkeit und Zerbrechlichkeit von Magnesiumschiffchen von grösseren Abmessungen. Doch lässt sich leicht das Porzellangefäss durch einen Überzug von Magnesiumoxyd schützen.

Ein Porzellanschiffchen von 205 mm Länge, 20 mm Breite und 13 mm Tiefe wird mit trockener gebrannter Magnesia zur Hälfte gefüllt und das Pulver dann mit einem Glasstab tüchtig zusammengepresst, so dass der Boden mit einer etwa 2 mm hohen,

¹⁾ Helv. **14**, 1036, 1040 (1931).

²⁾ Helv. **14**, 1205 (1931).

³⁾ Metalle dürfen mit dem reinen Blei nicht in Berührung kommen.

an den Wänden sich gegen oben verjüngenden Schicht von Magnesia ausgekleidet ist, wodurch die Berührung der Metallschmelze mit der Porzellanwand und die dadurch ermöglichte Verunreinigung mit Silicium oder anderen Reduktionsprodukten sicher verhütet wird.

19 g Blei (raffin. Harzblei der *Lautenthaler Hütte*) werden im Porzellantiegel geschmolzen und auf die Magnesia-schicht im völlig horizontal liegenden Schiffchen gegossen. Auf die erkaltete Bleistange gibt man das unter Petroleum in Streifen geschnittene und abgetrocknete Natrium (8 g) und schiebt das Schiffchen in ein Glasrohr aus „Felsenglas“ von 27 mm Durchmesser und 400 mm Länge, das sofort mit trockenem Wasserstoff gefüllt wird. Bei allmählichem Anwärmen schmilzt zuerst das Natrium, hierauf das Blei, und dann vereinigen sich die beiden, wobei eine kurz dauernde Gasentwicklung einsetzt (Wasserstoff aus dem zunächst entstandenen Natriumhydrid). In diesem Augenblick wird das Rohr etwas hin und her gewiegt, um den Inhalt des Schiffchens durchzumischen. Man lässt im Wasserstoffstrom völlig erkalten; durch einfaches Umdrehen des Schiffchens fällt die Bleinatriumstange heraus. Nach Entfernung des anhaftenden Magnesiumoxyds wird das harte und spröde Bleinatrium in der Reibschale zerkleinert; wäre es dabei noch warm, so würde es sofort Feuer fangen.

Zur Darstellung von 27 g Bleinatrium mit 29,6% Natrium, beinahe der Formel PbNa_4 ¹⁾ (ber. 30,74% Na; Smp. 386°) entsprechend, braucht man mit der Anwärme- und Abkühlungszeit 1½ Stunden.

3. Reduktionsapparat.

Ein weithalsiger Rundkolben von 1 Liter Inhalt trägt in einem vierfach durchbohrten Kork ein Thermometer, einen gläsernen Rührer, ein Gaszuführungsrohr und die Eintragsvorrichtung für das Bleinatrium. Diese wurde indes etwas anders gebaut als bei der früheren Untersuchung; sie bestand aus einem 15 mm weiten Glasrohr mit zwei Hähnen von je 10 mm Bohrungsweite im Abstand von 120 mm von einander. Oberhalb des oberen Hahnes, in einem durch Calciumchloridrohr verschlossenen, etwa 260 mm langen Rohrteil befindet sich der Vorrat des Bleinatriums. Durch Öffnen des oberen Hahns bringt man Anteile davon in den Raum zwischen den beiden Hähnen, und kann dann aus dem unteren Hahn beliebig kleine Portionen in den Kolben fallen lassen, ohne dass die Luftfeuchtigkeit das Bleinatrium verdirbt.

Mit Hilfe des Gaseinleitungsrohres wird eine sauerstofffreie Atmosphäre in dem Kolben aufrecht erhalten (Wasserstoff oder Stickstoff); der Gasüberschuss entweicht durch das gläserne Führungsrohr des Rührers.

4. Der Reduktionsversuch.

Gegenüber der früheren Anordnung wurden folgende Abänderungen (abgesehen von der bequemerem Eintragsvorrichtung) getroffen: die Konzentration der Schwefelsäure wurde höher gewählt²⁾, indem z. B. eine Mischung von 60 g Aceton und 75 cm³ 30-proz. Schwefelsäure in den Kolben gebracht wurde; die Temperatur wurde aber bedeutend niedriger gehalten; der Kolbeninhalt wurde im Kältegemisch auf -10^0 abgekühlt, und beim Eintragen des Bleinatriums liess man die Temperatur nie über 0^0 steigen. Die wich-

¹⁾ G. D. Roos, Z. anorg. Ch. **94**, 337/8 (1916), betont, dass es schwer ist, eine homogene Legierung zu erzielen. — Man kann in einem Schiffchen der erwähnten Grösse bis zu 42 g Bleinatrium auf einmal herstellen.

²⁾ Versuche in alkalischer Lösung ergaben in Übereinstimmung mit dem früheren Befund nie Blei-isopropyle.

tigste Neuerung besteht in der Extraktion des schliesslich zurückbleibenden Bleischlammes mit einem organischen Lösungsmittel, wodurch erst die Hauptmenge der in Wasser unlöslichen Blei-isopropyle herausgeholt wird.

Nach dem Einwerfen der ersten Anteile von Bleinatrium sieht man in der durch den Rührer an den Kolbenwänden hochgetriebenen Flüssigkeit rotbraune Tröpfchen; später wird deren Wahrnehmung mehr und mehr erschwert durch dunkle Bleipartikelchen.

Am Schluss der $1\frac{1}{2}$ –2 Stunden dauernden Reduktion ist die Lösung noch stark sauer; unter ihr liegt das Blei als schwarzgrauer feiner Schlamm, aus welchem einzelne metallische Partikel herausblitzen. Die wässrig-acetonische Mischung enthält nur wenig Blei-isopropyle, sie wird mit Hilfe eines Überdrucks von Stickstoff durch ein bis unten reichendes Glasrohr aus dem Kolben herausgedrückt, und dann der Bleischlamm wiederholt mit Aceton, mit Äther oder am besten mit Essigester ausgezogen.

In den ersten Versuchen wurde die erhaltene rote ätherische Lösung ebenfalls durch Stickstoffdruck vom Bleischlamm abgehoben und mit Pottasche getrocknet¹⁾. Nach dem Abdestillieren des Äthers im Wasserstoffvakuum versuchte ich, das zurückbleibende Öl zu destillieren. Doch trat dabei jedesmal Zersetzung und Bildung eines starken glänzenden Bleisiegels an den Kolbenwänden ein; was überging (bei 57–59° unter 12–13 mm Druck), schied nach einiger Zeit Bleioxyd ab und reagierte alkalisch. Das noch klare Destillat gab nach dem Oxydieren mit Salpetersäure starke Bleiionreaktion. Ausserdem reduzierte es eine alkoholische Silbernitratlösung augenblicklich²⁾. Diese Fraktion ist aber kein einheitlicher Körper und besteht nicht nur aus Bleialkylen.

Alle diese Beobachtungen lassen erkennen, dass bei der Behandlung von Aceton in schwefelsaurer Lösung mit Bleinatrium regelmässig Blei-isopropyle entstehen, und zwar deutet die dunkelrote, an der Luft verblassende Farbe und die grosse Zersetzlichkeit auf das Vorliegen des ungesättigten Blei-diisopropyls, während die destillierbaren Anteile offenbar Blei-tetraisopropyl enthalten.

Um greifbare Mengen der Blei-isopropyle zu fassen, wurden neue Versuche in noch grösserem Massstab angesetzt. Die zu reduzierende Lösung bestand jeweils aus 100 cm³ Aceton, 300 cm³

¹⁾ um anhaftende Säure völlig zu entfernen. *Tafel* schreibt B. 44, 329 (1911): „Gegen Laugen ist das Öl indifferent. Mit konz. Salzsäure an der Luft verrieben, wird es rasch in eine gelbe Salzmasse verwandelt“.

²⁾ Vgl. *J. Tafel*, B. 44, 326, Fussnote: „Wir haben uns überzeugt, dass AgNO₃ auch auf reines Tetraäthylblei unter Abscheidung von Silber einwirkt“. — *G. Gruettner und E. Kruuse*, B. 49, 1128 (1916): „Sämtliche Verbindungen (Bleitetraalkyle vom Typus R₃PbR'') reduzieren augenblicklich alkoholische Silbernitratlösung“.

Wasser und 100 cm³ konz. Schwefelsäure, die Menge des Bleinatriums betrug 81 g (mit 24 g Natrium). Ist das Bleinatrium zu fein gepulvert oder setzt man es zu rasch zu, so verläuft die Reaktion viel zu stürmisch, und der Wasserstoffstrom reisst die flüchtigen¹⁾ Blei-isopropyle mit, so dass sich im Kolbenhals ein Bleispiegel absetzt. Darum wurde das Bleinatrium höchstens bis auf die Grösse von Streichholzköpfchen zerkleinert und langsam zugegeben.

Für die Trennung der ungesättigten von den gesättigten Blei-isopropylen kommt die fraktionierte Destillation nicht in Betracht, da sich die ungesättigten dabei jedesmal zersetzen, wobei das gesättigte auch mit verloren geht²⁾. Deshalb bearbeitete ich das Gemisch ähnlich wie *Tafel*³⁾, indem die ungesättigten Verbindungen durch Oxydation mit Sauerstoff in Blei-isopropyl-oxyde übergeführt und dann als in Wasser lösliche Acetate extrahiert und schliesslich in schwer lösliche Halogenide verwandelt wurden. Das Blei-tetra-isopropyl ist gegen Oxydation, wenigstens im Dunkeln, viel beständiger.

Die rotbraune Lösung der Blei-isopropyle in Essigester (durch wiederholtes Schütteln des Bleischlammes in Stickstoffatmosphäre erhalten) wurde mit Natriumsulfat getrocknet, und in einer grossen, mit Sauerstoffgas gefüllten Stöpselflasche 12 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Dabei blasst die Farbe rasch ab, dafür tritt eine Trübung auf, die sich nach einigen Stunden zu einem bräunlichen Niederschlag⁴⁾ verdichtet, während der Essigester farblos wird. Schliesslich wird filtriert und das Filtrat, welches die Oxydationsprodukte der ungesättigten Blei-isopropyle und unangegriffenes Blei-tetraisopropyl enthält, mit verdünnter Essigsäure geschüttelt und dann noch mehrfach mit Wasser gewaschen.

Die wässrig-essigsäure Schicht soll nun die blei-organischen Oxyde, z. B. $\text{Pb}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{O}$, als Acetate enthalten, die ausgewaschene Essigesterlösung das Blei-tetraisopropyl.

5. Blei-triisopropyl-bromid.

Beim Versetzen der wässrigen Acetatlösung mit Kaliumbromid bildet sich eine weisse Trübung, aber der im Wasser gelöste Essigester, der seinerseits das entstandene Bromid löst, verhindert eine reichliche Abscheidung. Darum wird nun zuerst evakuiert, um den Essigester zu verflüchtigen; dabei scheiden sich gelbweisse Flocken ab, die abfiltriert, in Essigester oder in Äther gelöst und im Vakuum-exsikkator eingedunstet werden. Es hinterbleiben gelblich verfilzte

¹⁾ G. Gruettner und E. Krause, B. **49**, 1128 (1916).

²⁾ G. Gruettner und E. Krause, B. **49**, 1548, Z. 12—15 von oben (1916).

³⁾ B. **44**, 329 (1911).

⁴⁾ nach *Tafel* Bleioxyd, Bleidioxyd und wenig organische Substanz.

Nadeln von unangenehmem, schwach metallischem Geruch, die beim Erhitzen unter Ausstossen einer Bleiwolke verpuffen, und am Licht allmählich unter Grauweissfärbung zerfallen.

0,1624 g Subst. gaben	0,1565 g CO ₂ und	0,0819 g H ₂ O
0,2045 g Subst. gaben	0,1933 g CO ₂ und	0,0941 g H ₂ O
0,1967 g Subst. gaben	0,1891 g CO ₂ und	0,0869 g H ₂ O
0,1746 g Subst. gaben	0,1243 g PbSO ₄ ¹⁾	
0,2595 g Subst. gaben	0,1864 g PbSO ₄	
0,1062 g Subst. gaben	0,0485 g AgBr ²⁾	
0,1721 g Subst. gaben	0,0781 g AgBr	

(C₃H₇)₃PbBr

Ber. C 25,94

H 5,08

Pb 49,77

Br 19,20%

Gef. „ 26,27; 25,66; 26,72 „ 5,64; 5,13; 4,94 „ 48,64; 49,08 „ 19,43; 19,30%

Zu meiner Überraschung lag demnach nicht das erwartete Blei-diisopropyl-bromid Pb(C₃H₇)₂Br₂ (Ber. C 15,90, H 3,09, Pb 45,70, Br 35,32 %) vor, sondern das (soviel ich aus der Literatur entnehmen konnte) noch nicht beschriebene Blei-triisopropyl-mono-bromid.

Zwei Annahmen könnten diesen unerwarteten Befund verständlich machen:

I. Das Blei-triisopropyl-monobromid ist bei meinem Versuch aus Blei-tetraisopropyl entstanden. Blei-tetraisopropyl gibt nach *Tafel* bei der Einwirkung von konz. Salzsäure unter Abspaltung von Propan Blei-triisopropyl-monochlorid; analog wäre hier durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure Blei-triisopropyl-monobromid entstanden. Aber nach allen Literaturangaben wird diese Reaktion an Blei-tetraalkylen nur durch konzentrierte Salzsäure bewirkt, während bei meiner Aufarbeitung eine essigsäure Lösung von Kaliumbromid, also verdünnte Bromwasserstoffsäure zur Einwirkung kam. Ausserdem führt diese Annahme zur Schlussfolgerung, dass bei meiner Aufarbeitung das gesättigte Blei-tetraisopropyl entgegen der Erwartung in die wässrig-essigsäure Phase gelangte, und dass die gefärbten ungesättigten Blei-isopropyl-Verbindungen völlig verloren gingen.

II. Die Arbeit von *Tafel* enthält keinen Beweis dafür, dass das nicht direkt analysierte, unbeständige, ungesättigte Blei-alkyl wirklich und ausschliesslich Blei-diisopropyl ist; bloss die Analyse des auf die angegebene Weise erhaltenen Blei-diisopropyl-dibromids hat zu diesem Schluss geführt, den *Tafel* selbst vorsichtigerweise als die „einfachste Erklärung für die geschilderten Befunde“ hinstellt. Er lässt ausdrücklich die Möglichkeit offen, dass die roten Produkte der Elektrolyse komplizierter zusammengesetzt, vielleicht

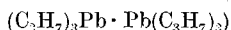
¹⁾ durch vorsichtiges Abrauchen mit konz. Salpetersäure oxydiert; rote rauchende Salpetersäure oxydiert viel zu stürmisch.

²⁾ durch längeres Kochen mit Natriumcarbonatlösung, Ansäuern mit Salpetersäure und Fällern mit Silbernitrat.

auch durch kolloides Blei verunreinigt sind. Tri-alkyl-blei-Verbindungen hält er für ausgeschlossen, weil die ersten Bearbeiter dieses Gebiets, *Loewy*¹⁾ und *Klippel*²⁾, das Blei-triäthyl als farblos beschrieben haben. Ihre Angaben wurden allerdings später von *Ghira*³⁾ in Zweifel gezogen.

Erich Krause und *G. G. Reissaus*⁴⁾ haben vor wenigen Jahren neben dem dunkelroten Blei-diphenyl ein gelbes Blei-triphenyl dargestellt und gefunden, dass es in Lösung der Formel $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ entspricht, während es in krystallisiertem Zustand farblos ist und das doppelte Molekulargewicht aufweist. In Lösung ist Blei-triphenyl an der Luft oxydierbar. *Th. Midgley jr., C. A. Hochwalt* und *G. Calingaert*⁵⁾ haben das von *Loewy* und *Klippel* vermutete Blei-triäthyl gefasst; es ist ein gelbes Öl, dem die Formel $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Pb} \cdot \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, Di-plumbi-hexaäthyl, zukommt, das aber in verdünnter Benzollösung in die einfachen Blei-triäthyl-molekeln dissoziiert.

Auf Grund dieser neueren Forschungen erscheint es als denkbar, dass sowohl bei der elektrochemischen als bei der rein chemischen Reduktion neben Blei-tetraisopropyl und Blei-diisopropyl auch Blei-triisopropyl $\text{Pb}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$ (bzw. Di-plumbi-hexaisopropyl,



entsteht, und dass auch ihm wie dem Blei-diisopropyl Oxydierbarkeit und Zersetzlichkeit am Licht und in der Wärme eigen sind. Die braunrote Farbe wäre dem Blei-diisopropyl zuzuschreiben, während die gelbe Farbe des vermuteten Blei-triisopropyls daneben nicht wahrnehmbar ist. Bei der Oxydation mit Sauerstoff entsteht aus dem Blei-diisopropyl ein Blei-diisopropyl-di-hydroxyd, und aus dem Blei-triisopropyl ganz analog ein Blei-triisopropyl-monohydroxyd, die durch die verdünnte Essigsäure als Acetate in die wässrige Lösung gelangen und durch den Zusatz von Kaliumbromid als Bromide gefällt werden. Der Unterschied zwischen der *Tafel*'schen elektrochemischen Reduktion und der Reduktion mit Bleinatrium liegt in dem verschiedenen Mischungsverhältnis der beiden ungesättigten Blei-alkyle, indem beim elektrochemischen Versuch das Blei-diisopropyl, beim rein chemischen das Blei-triisopropyl vorwiegt.

Es ist auch die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, dass in der Blei-triisopropylreihe (vielleicht noch leichter als beim Blei-tetraisopropyl) bei der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure ein Alkylrest verdrängt wird, wodurch *Tafel* aus Blei-triisopropyl-hydroxyd Blei-diisopropyl-bromid erhielt, während bei meinen Versuchen in-

¹⁾ A. **88**, 318 (1853).

²⁾ J. **1860**, 380; J. pr. **81**, 287 (1860).

³⁾ B. **27**, R. 78 (1894).

⁴⁾ B. **55**, 888 (1922).

⁵⁾ Am. Soc. **45**, 1821 (1923).

folge der grösseren Verdünnung der Lösung sich Blei-triisopropylbromid, als normales Salz des Blei-triisopropylhydroxyds, bildete.

In der Abhandlung von *Erich Krause* und *G. G. Reissaus* findet sich¹⁾ die treffende Bemerkung:

„Man sieht, dass sich bei diesen metallorganischen Verbindungen nichts schematisieren lässt und die Mannigfaltigkeit der anorganischen Chemie bei den scheinbar völlig analogen Körpern zum Teil erhalten bleibt“.

Eine restlose Aufklärung der Verschiedenheit der elektrochemisch oder mit Bleinatrium erhaltenen Blei-isopropyle erfordert neue Versuche. Aber schon bevor solche in Angriff genommen sind, lässt sich unter Hervorhebung des Gemeinsamen der wichtige Schluss ziehen, dass die chemische Reduktion des Acetons mit Bleinatrium gleich verläuft wie die elektrochemische, indem als Produkte unter anderm Blei-isopropyle entstehen, die von *Fr. Fichter* und *I. Stein* nur erst indirekt und qualitativ nachgewiesen wurden, und zwar ungesättigte gefärbte, an der Luft oxydierbare Blei-isopropyle mit sehr typischen Eigenschaften, und gesättigtes Bleitetraisopropyl (siehe Abschnitt 7).

6. *Blei-triisopropyl-chlorid.*

Versetzt man die wässrig-essigsäure Lösung der Oxydationsprodukte der gefärbten Blei-isopropyle mit verdünnter Salzsäure, so bilden sich gelbliche Nadeln, die durch Krystallisation aus Äther gereinigt werden können. Da das Chlorid in Wasser viel löslicher ist als das Bromid, so ist die Ausbeute nur gering.

0,0598 g Subst. gaben	0,0480 g PbSO ₄
0,0587 g Subst. gaben	0,0221 g AgCl
(C ₃ H ₇) ₃ PbCl	Ber. Pb 55,73 Cl 9,54%
	Gef. „ 54,71 „ 9,31%

7. *Blei-tetraisopropyl.*

In der Essigesterlösung muss nach dem Ausschütteln mit Essigsäure das indifferente, in Wasser unlösliche Blei-tetraisopropyl stecken, wenn es bei der Reduktion mit Bleinatrium entstanden ist. Durch Verjagen des Essigesters im Vakuum bei höchstens 40° gewann ich ein gelbes Öl, das aber seinerseits wieder bei einem Destillationsversuch nicht richtig siedete, sondern bei 80—90° braun und fest wurde; es enthielt offenbar noch ungesättigte Blei-isopropyle. Nun wurde die Konzentration der wässrigen Essigsäure, die zur Extraktion der oxydierten Essigesterlösung dient, bis auf 50% erhöht, in der Meinung, das Oxyd aus dem ungesättigten Blei-isopropyl sei eine zu schwache Base, um mit verdünnter Essigsäure ein nicht hydrolysiertes Salz zu bilden und darum stecken immer noch un-

¹⁾ B. 55, 890 (1922).

gesättigte Blei-isopropyle in der Essigesterschicht; aber auch bei dieser Modifikation der Aufarbeitung wurde kein destillierbares Blei-tetraisopropyl erhalten.

Wenn man das Öl, statt es zu destillieren, ähnlich wie *Tafel*¹⁾ mit konz. Salzsäure verreibt, so erhält man einen hellgelben Krystallbrei, der abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und aus Methylalkohol umkrystallisiert wurde.

0,0930 g Subst.	gaben	0,0730 PbSO ₄
0,0780 g Subst.	gaben	0,0324 AgCl
(C ₃ H ₇) ₃ PbCl	Ber.	Pb 55,73 Cl 9,54%
	Gef.	„ 53,63 „ 10,27%

Da die Reinheit dieses Salzes zu wünschen übrig lässt, habe ich schliesslich das Öl, das nach dem Abdestillieren des Essigesters zurückblieb, mit Wasserdampf destilliert. Dabei wird ein kleiner Teil zersetzt; ein anderer verflüchtigt sich in Form farbloser Öltröpfchen. Sie wurden mit Hilfe von Äther vom Wasser getrennt, getrocknet und analysiert; die Menge der Substanz war leider gering, und sie war vermutlich nicht völlig wasserfrei.

0,1973 g Subst.	gaben	0,1540 g PbSO ₄
(C ₃ H ₇) ₄ Pb	Ber.	Pb 54,61%
	Gef.	„ 53,33%

Doch ist damit zweifellos nachgewiesen, dass das gesättigte, mit Wasserdampf flüchtige Blei-tetraisopropyl, allerdings offenbar nur in untergeordneter Ausbeute, entstanden ist.

8. Ausbeute an Blei-isopropylen.

Zur Bestimmung der Gesamtausbeute wurde nach beendeter Reduktion und nach Abtrennung der wässrig-schwefelsauren Acetonschicht der Bleischlamm mit Aceton gründlich, zuletzt in der Wärme extrahiert, und das Produkt nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels mit Salpetersäure oxydiert; nachher wurde der Rückstand mit Schwefelsäure behandelt. So erhielt ich aus einem Reduktionsversuch mit 24 g Natrium 1,25 g Bleisulfat, entsprechend 1,56 g Blei-tetraisopropyl, was 4,7% Ausbeute entspricht. Da in Wirklichkeit nicht nur Blei-tetraisopropyl, sondern auch Blei-diisopropyl und Blei-triisopropyl entstehen, so ist die wahre Ausbeute niedriger; andererseits treten infolge der Zersetzlichkeit der Bleialkyle und infolge der Flüchtigkeit aller dieser Verbindungen grosse Verluste beim Abdestillieren der Lösungsmittel ein, was die wahre Ausbeute wieder höher ansetzen lässt.

Eine Vergiftung des Bleinatriums mit etwas Kupfervitriollösung veranlasste ein Sinken der Ausbeute auf 1,27 g Blei-tetraisopropyl. Auch bei der technischen elektrochemischen Reduktion verhindert

¹⁾ B. 44, 331 (1911).

die Legierung der Bleikathoden mit Kupfer die Bildung der Bleiöle nicht gänzlich.

9. Die bleifreien Reduktionsprodukte.

Reduziert man Aceton in wässriger Lösung mit Bleinatrium ohne Schwefelsäure, also in alkalischer Lösung, so entstehen keine Blei-isopropyle, wohl aber Pinakon. Sdp. $_{13\text{ mm}}$ = 77—78°.

4,130 mg Subst. gaben 9,255 mg CO₂ und 4,445 mg H₂O

4,915 mg Subst. gaben 11,030 mg CO₂ und 5,265 mg H₂O

C₆H₁₄O₂ Ber. C 60,96 H 11,95%

Gef. „ 61,11; 61,19 „ 12,04; 11,98%

Die Reaktion nach *Denigès*¹⁾ gelingt glatt. Das durch Addition von Wasser enthaltene Pinakon-hydrat schmolz bei 45—46°.

Die Ausbeuten sind unter Verwendung des hochprozentigen Bleinatriums nur niedrig, z. B. 1,5 g Pinakon bei Aufwendung von 48 g Natrium, oder 1,2%.

Ich habe endlich untersucht, ob in den bei Reduktion in schwefelsaurer Lösung entweichenden Gasen Propan steckt. In der Tat wurde aus den Gasen, die zuerst durch gründliches Waschen mit konz. Schwefelsäure von dem letzten Rest von Aceton befreit waren, bei der Explosionsanalyse stets etwas Kohlendioxyd gebildet, doch waren die Ausbeuten zu unbedeutend und zu unregelmässig, um sichere Schlüsse auf das Vorliegen von Propan zu erlauben.

10. Zusammenfassung.

Durch Verbesserung der Apparatur und der Aufarbeitungsmethode gelingt es, die bei der Reduktion von Aceton mit Bleinatrium in schwefelsaurer Lösung entstehenden, von *Fr. Fichter* und *I. Stein* qualitativ nachgewiesenen Blei-isopropyle teilweise als solche, teilweise in Form von Salzen zu fassen, zur Analyse zu bringen, und die Ausbeute zu bestimmen. Demnach verläuft die Reduktion mit Bleinatrium grundsätzlich gleich wie die elektrochemische, indem unter stofflicher Beteiligung des Bleis Blei-isopropyl-Verbindungen entstehen. Während aber die *Tafel'sche* Methode neben Blei-tetraisopropyl hauptsächlich Blei-diisopropyl liefert, gibt die rein chemische Reduktion in überwiegender Menge Blei-triisopropyl.

Es sei mir gestattet, Herrn Prof. Dr. *Fr. Fichter* für die Überlassung des Themas und für die vielen Ratschläge während der Durchführung der Versuche auch hier meinen besten Dank auszusprechen.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie.

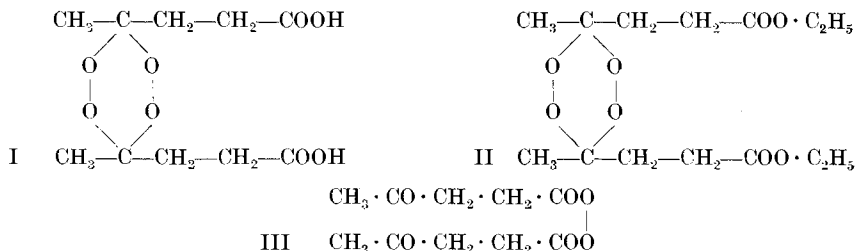
¹⁾ Ann. chim. [8] **18**, 177 (1909).

Lävulinsäure-äthylester-keton-peroxyd

von Fr. Fichter und Simon Lurie¹⁾.

(1. XI. 31.)

Das Keton-peroxyd der Lävulinsäure I



entsteht bei der Einwirkung von Ozon auf Kautschuk; seine Konstitution wurde von R. Pummerer, G. Ebermayer und K. Gerlach²⁾ sichergestellt, wodurch die ältere Harries'sche Auffassung als „Lävulinaldehyd-diperoxyd“ widerlegt worden ist.

Von ganz anderen Gesichtspunkten ausgehend sind wir dem Äthylester dieses Keton-peroxyds begegnet.

Die Lävulinsäure bzw. ihr Kaliumsalz gibt nach H. Hofer³⁾ bei der Elektrolyse im Sinne der Kolbe'schen Synthese das 2,7-Ok-tandion; mit 50% Ausbeute. Wir wollten nachprüfen, ob diese Elektrosynthese über ein Di-acyl-peroxyd verläuft, und unternahmen es deshalb, das Lävulinsäure-carboxyl-peroxyd III darzustellen. Ein erster Vorstoss in dieser Richtung ging vom Lävulinsäure-äthylester aus. Angesichts seiner Löslichkeit in Wasser hofften wir, aus ihm durch Umsetzung mit hochprozentigem Wasserstoffperoxyd das gesuchte Di-lävulinyln-peroxyd zu gewinnen. Es trat allerdings Reaktion ein, allein sie führte zum Keton-peroxyd des Lävulin-säure-äthylesters II.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Peroxyds. 14,4 g Lävulinsäure-äthylester (1 Mol) wurden mit 5 g 94,5-proz. Wasserstoffperoxyd (1,39 Mol) zuerst bei 0° 3 Stunden und dann noch bei Zimmertemperatur 1 Stunde lang gerührt. Die dünnflüssige homogene Mischung wird nach ein- bis dreitägigem Stehen dickflüssig, und wenn man nun

¹⁾ Auszug aus dem ersten Teil der Diss. S. Lurie.

²⁾ B. 64, 804 (1931).

³⁾ B. 33, 650 (1900).

Wasser zugibt, so scheidet sich das entstandene Peroxyd, das im Gegensatz zum Lävulinsäure-äthylester nicht mehr in Wasser löslich ist, als Schicht unten ab. Ausbeute 11—12 g.

Die Zugabe von einigen Tropfen konz. Phosphorsäure beschleunigt wie beim Acetonperoxyd¹⁾ die Reaktion. Ein grösserer Zusatz von Säure bringt die Gefahr der Verseifung mit sich.

Das Lävulinsäure-äthylester-keton-peroxyd wurde in Äther aufgenommen, mit entwässertem Magnesiumsulfat getrocknet, und schliesslich im Vakuumexsikkator vom Äther befreit. Zurück bleibt eine dickliche farblose Flüssigkeit, von angenehmem, schwach stechendem Geruch, die, in Aceton gelöst und mit durch Essigsäure angesauerter Kaliumjodidlösung erwärmt, Jod abscheidet.

0,1180 g Subst. verbrauchten 14,00 cm³ 0,1-n. Na₂S₂O₃ (Titer 1,069)
C₇H₁₂O₄ Ber. O 9,99 Gef. O 10,15%

Beim Stehen im Exsikkator, manchmal schon nach zwei bis drei Tagen, manchmal erst nach mehreren Wochen, trübt sich die Flüssigkeit unter Bildung farbloser Kryställchen. Nach dem Trocknen auf dem Tonteller zeigten sie den Smp. 69°. Erhitzt man weiter, so beobachtet man bei 110° eine beginnende, bei 120° eine stürmische Gasentwicklung. Das Peroxyd lässt sich aus Äther umkrystallisieren; es scheidet sich beim Verdunsten des Äthers in Blättchen ab, deren Schmelzpunkt nun bei 71—72° liegt. Das feste Produkt besitzt denselben, der Formel C₇H₁₂O₄ entsprechenden Oxydationswert.

0,1932 g Subst. verbrauchten 22,90 cm³ 0,1-n. Na₂S₂O₃ (Titer 1,057)
C₇H₁₂O₄ Ber. O 9,99 Gef. O 10,02%

Die Elementaranalyse des festen Peroxyds gelingt nur, wenn man das Peroxyd in viel gepulvertem Kupferoxyd auf eine weite Strecke des Verbrennungsrohrs verteilt.

0,0895 g Subst. gaben 0,1702 g CO₂ und 0,0601 g H₂O
0,1011 g Subst. gaben 0,1925 g CO₂ und 0,0721 g H₂O
0,2251 g Subst., 17,24 g C₆H₆, Δ = 0,20° (Kryoskopie)
0,2738 g Subst., 17,24 g C₆H₆, Δ = 0,25°
(C₇H₁₂O₄)₂ Ber. C 52,47 H 7,55% Mol.-Gew. 320,19
Gef. „ 51,86; 51,92 „ 7,51; 7,98% „ 334,9; 325,8

Dem festen Ester-peroxyd kommt demnach das der Formel II entsprechende doppelte Molekulargewicht zu.

Man hätte vermuten können, das flüssige Peroxyd sei monomolekular. Doch zeigt es genau dieselbe Zusammensetzung und dasselbe Molekulargewicht wie das feste; es bleibt nur flüssig wegen der Langsamkeit der Krystallisation.

¹⁾ R. Wolfenstein, B. 28, 2267 (1895).

0,0978 g Subst.	gaben	0,1853 g	CO ₂	
0,1183 g Subst.	gaben	0,0804 g	H ₂ O	
0,3764 g Subst.,	17,24 g	C ₆ H ₆ , $\Delta = 0,35^{\circ}$	(Kryoskopie)	
0,4559 g Subst.,	17,24 g	C ₆ H ₆ , $\Delta = 0,40^{\circ}$		
(C ₇ H ₁₂ O ₄) ₂	Ber. C 52,47	H 7,55%	Mol.-Gew. 320,19	
	Gef. „ 51,66; —	„ —; 7,60%	„ 319,5; 339,0	

Das Peroxyd verbrennt unter lebhafter Verpuffung im Platintiegel, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Es ist wochenlang haltbar, ohne an Oxydationswert einzubüssen.

Verseifung des Peroxyds. Eine Portion des festen Peroxyds wurde mit Kalilauge verseift, wobei sich eine starke Sauerstoffentwicklung zeigte. Aus der Verseifungsflüssigkeit liess sich zwischen 78 und 82° Äthylalkohol herausdestillieren (Jodoformprobe), womit der Nachweis geleistet ist, dass die Estergruppe von der Reaktion mit dem Wasserstoffperoxyd nicht betroffen worden ist.

Thermische Zersetzung des Peroxyds. 0,5—0,8 g des Lävulinsäure-äthylester-keton-peroxyds wurden in einer innen verzinnnten Bronzebombe durch Eintauchen in ein 240° warmes Ölbad zur Explosion gebracht. Es entstand Kohlendioxyd sowie kleine Mengen saurer und indifferenter Flüssigkeiten, während ein Teil verharzt und verkohlt. Die Menge des Kohlendioxyds entspricht ungefähr 1 Mol. auf 1 Mol. Keton-peroxyd.

0,4031 g Subst.	gaben	0,0911 g	CO ₂
C ₇ H ₁₂ O ₄	Ber. CO ₂ 27,48	Gef. 22,6%	

Die flüssigen Produkte erwiesen sich teilweise als Fettsäureester, teilweise als freie Fettsäuren. Ein Diketon, wie bei der Elektrolyse, liess sich nicht nachweisen; das 2,7-Oktandion siedet unter 10 mm bei 114°, die Esterportion aber unter Atmosphärendruck bei 98—125°.

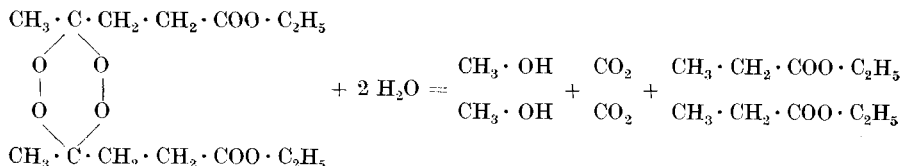
Der Versuch verläuft unter viel geringerer Verharzung, wenn man das Lävulinsäure-äthylester-keton-peroxyd (ca. 4 g) nur im Wasserbad, unter 12 mm Druck, allmählich und vorsichtig erhitzt. Das esterartig und sauer riechende Destillat wurde durch Behandeln mit Natriumcarbonat in saure und indifferente Anteile getrennt. Die Säuren wurden mit Wasserdampf destilliert, ins Calciumsalz verwandelt und mit Silbernitrat gefällt.

0,2083 g Subst.	gaben	0,1203 g	Ag
C ₃ H ₅ O ₂ Ag (Propionat)	Ber. Ag 59,63%		
C ₄ H ₇ O ₂ Ag (Butyrat)	„ „ 55,34%		
	Gef. „ 57,75%		

Die Ester wurden mit 15-proz. Kalilauge verseift und nach dem Ansäuern mit Wasserdampf destilliert und über das Calciumsalz in das Silbersalz verwandelt.

0,2440 g Subst.	gaben	0,1381 g	Ag
	Gef. Ag 56,60%		

Sehr wahrscheinlich liegt Propionsäure und Propionsäure-ester vor, entstanden etwa nach dem Schema



Aus dem braunen zähflüssigen Rückstand im Kolben schieden sich nach einigen Tagen Krystalle vom Smp. 179—180° ab, offenbar Bernsteinsäure. Misch-Schmelzpunkt mit reiner Bernsteinsäure 179°.

12 g Peroxyd lieferten 3 g Ester, 1,5—2 g freie flüchtige Säuren und eine ganz kleine Menge Bernsteinsäure.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, September 1931.

Conseil de la Chimie suisse.

Séance du 13 juin 1931, à Berne.

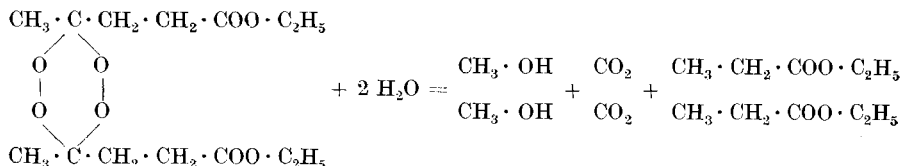
Donnant suite à ses décisions prises dans la séance du 18 octobre 1930, le Conseil s'est agrandi en faisant appel à 8 nouveaux délégués de la Société suisse de chimie, 3 de la Société des Industries chimiques et 3 de la Société suisse des chimistes analystes. C'est devant 15 participants que M. le Président *Fichter* ouvre la séance à 14 h. 30. Comme l'indique l'ordre du jour, cette séance a pour but l'organisation de la Conférence de l'Union internationale de chimie en Suisse en 1934.

M. le Président rappelle l'organisation de la Conférence de Liège en 1930 à laquelle il prit part comme délégué. Les dépenses pour cette Conférence ont atteint fr. 30,000 pour 220 délégués; par le fait de l'entrée prochaine de plusieurs nations dans l'Union, nous devons compter sur une augmentation du nombre des délégués que nous pouvons estimer à 300, et de ce fait les frais se trouveront augmentés.

MM. *Dutoit* et *Pictet* font part de leurs impressions sur les nombreux Congrès auxquels ils ont assisté, faisant ressortir également tout le confort des hôtels où ils ont été reçus et la largesse des réceptions qui leur ont été offertes; la Suisse ne peut lutter sur un pied d'égalité, mais nous pouvons, tout en restant plus modestes, donner toute satisfaction à nos hôtes.

Une longue discussion s'engage au sujet du lieu du prochain Congrès de 1934, dont la date est fixé en septembre. La question de principe est d'abord mise en discussion: veut-on choisir une ville universitaire ou un centre d'étrangers? les unes et les autres présentent des avantages, les premières par le nombre d'auditoires qu'elles pourraient mettre à notre disposition, et les secondes, par les beautés naturelles qui joueraient certainement un rôle sur la participation à la conférence. Après un échange de vues on décide

Sehr wahrscheinlich liegt Propionsäure und Propionsäure-ester vor, entstanden etwa nach dem Schema



Aus dem braunen zähflüssigen Rückstand im Kolben schieden sich nach einigen Tagen Krystalle vom Smp. 179—180° ab, offenbar Bernsteinsäure. Misch-Schmelzpunkt mit reiner Bernsteinsäure 179°.

12 g Peroxyd lieferten 3 g Ester, 1,5—2 g freie flüchtige Säuren und eine ganz kleine Menge Bernsteinsäure.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, September 1931.

Conseil de la Chimie suisse.

Séance du 13 juin 1931, à Berne.

Donnant suite à ses décisions prises dans la séance du 18 octobre 1930, le Conseil s'est agrandi en faisant appel à 8 nouveaux délégués de la Société suisse de chimie, 3 de la Société des Industries chimiques et 3 de la Société suisse des chimistes analystes. C'est devant 15 participants que M. le Président *Fichter* ouvre la séance à 14 h. 30. Comme l'indique l'ordre du jour, cette séance a pour but l'organisation de la Conférence de l'Union internationale de chimie en Suisse en 1934.

M. le Président rappelle l'organisation de la Conférence de Liège en 1930 à laquelle il prit part comme délégué. Les dépenses pour cette Conférence ont atteint fr. 30,000 pour 220 délégués; par le fait de l'entrée prochaine de plusieurs nations dans l'Union, nous devons compter sur une augmentation du nombre des délégués que nous pouvons estimer à 300, et de ce fait les frais se trouveront augmentés.

MM. *Dutoit* et *Pictet* font part de leurs impressions sur les nombreux Congrès auxquels ils ont assisté, faisant ressortir également tout le confort des hôtels où ils ont été reçus et la largesse des réceptions qui leur ont été offertes; la Suisse ne peut lutter sur un pied d'égalité, mais nous pouvons, tout en restant plus modestes, donner toute satisfaction à nos hôtes.

Une longue discussion s'engage au sujet du lieu du prochain Congrès de 1934, dont la date est fixé en septembre. La question de principe est d'abord mise en discussion: veut-on choisir une ville universitaire ou un centre d'étrangers? les unes et les autres présentent des avantages, les premières par le nombre d'auditoires qu'elles pourraient mettre à notre disposition, et les secondes, par les beautés naturelles qui joueraient certainement un rôle sur la participation à la conférence. Après un échange de vues on décide

de concilier les deux choses, c'est-à-dire de choisir comme lieu de la conférence un centre d'étrangers et d'organiser une excursion d'un jour dans une ville universitaire, Zurich. Cette décision permet de clore la discussion, et M. le Président met aux voix le choix de la localité; Lucerne est choisi par 12 voix contre 2 données à Zurich.

M. le Président introduit ensuite la question financière et fait part des ressources probables sur lesquelles nous pourrions compter. On peut fixer à fr. 40,000 au minimum le crédit nécessaire pour l'organisation de la conférence. M. le Président fait un appel pressant auprès des représentants des diverses Sociétés pour qu'elles collaborent dans la mesure du possible à la réussite du Congrès.

La nomination du Comité d'organisation donne lieu à un assaut de modestie de la part des candidats proposés. Mais malgré ces difficultés, le Comité d'organisation peut être désigné. M. *Fichter* est nommé Président, M. *Karrer* et M. *Briner* vice-présidents. Le secrétariat sera formé de M. *Waser*, secrétaire allemand, M. *Verda*, secrétaire italien, et M. *Tschumi*, secrétaire français. M. *Ringier* présidera la Commission des finances; M. *Détraz* est désigné pour la commission des logements, et M. *Meyer*, chimiste cantonal de Lucerne, est proposé pour l'importante fonction de président de la commission des vivres et liquides. Le Comité d'organisation désignera le président du comité des divertissements ainsi que celui du comité des dames.

On décide en outre que les trois présidents des Sociétés faisant partie du Conseil seront d'office membres du Comité d'organisation.

Pour la constitution du Comité d'honneur et sur la proposition de M. *Bosshard*, on fera appel à un Conseiller fédéral, à un délégué de l'Etat et de la Ville de Lucerne et un délégué de l'Etat et de la Ville de Zurich.

MM. *Chuard* et *Pictet* sont désignés pour faire partie du Comité d'honneur; en feront également partie les généreux donateurs.

Une invitation à nous faire représenter au Congrès de chimie industrielle à Paris est parvenue à M. *Engi*; M. le Président le prie de désigner un délégué qui représentera le Conseil et la Société invitée.

Etaient présents à cette séance:

Pour la Société suisse des Industries chimiques: MM. *Engi*, *Bosshard*, *Détraz*, *Ringier*, *Siegfried*.

Pour la Société suisse de Chimie: MM. *Briner*, *Dutoit*, *Fichter*, *Karrer*, *Pictet*, *Rivier*, *Rupe*, *Treadwell*.

Pour la Société suisse des chimistes analystes: MM. *Tschumi*, *Valencien*, *Werder*.

Séance levée à 16 h. 30.

Bâle, le 26 août 1931.

Fr. *Fichter*.

Lausanne, le 25 août 1931

L. *Tschumi*, secrétaire.

Procès-Verbal

de l'assemblée d'été de la Société suisse de Chimie à l'occasion de l'assemblée annuelle de la Société Helvétique des Sciences naturelles à La Chaux-de-Fonds, les 25 et 26 septembre 1931, au Gymnase.

A. Partie administrative.

La séance administrative est ouverte le samedi 26 septembre à 9 h. 15 par M. *Briner*, président. Il demande à l'assemblée de laisser au comité le soin de fixer le lieu de la prochaine assemblée d'hiver — probablement Zurich ou Bâle — selon le conférencier qui acceptera de venir y parler. Adopté sans opposition.

Le Président communique ensuite, en la recommandant vivement, l'invitation au 9ème Congrès international de Chimie, à Madrid, du 3 au 10 avril 1931.

Séance administrative terminée à 9 h. 20.

B. Partie scientifique.

Les communications suivantes furent présentées:

Le vendredi 25 septembre dès 8 h. 30:

1. Dr. *Ch. Schweizer* (Berne): Über das Altern der Eiekolloide.
2. Prof. Dr. *Th. Gassmann* (Zurich): Über die Gewinnung von Oxonium-salzarartigen Eisen-Verbindungen aus normalem und pathologischem Harn und ihre Bedeutung für den Stoffwechsel.
3. Prof. *A. Berthoud* (Neuchâtel): Relation entre l'équilibre et la cinétique chimique.
4. Prof. *F. Fichter* (Bâle): Reduktionen mit Bleinatrium.
5. Prof. *P. Ruggli* (Bâle): Kondensationsprodukte des Dinitroxylols und ihre Umsetzungen.
6. Dr. *Rudolf Signer* (Fribourg en Br.): Über die Strömungsdoppelbrechung hoch-molekularer Stoffe in Lösung.

Le samedi 26 septembre, après la partie administrative:

7. Prof. *E. Cherbuliez* et *St. Ansbacher* (Genève): Recherches sur la chimio-thérapie de la tuberculose.
8. Prof. *E. Cherbuliez* et *A. Hegar* (Genève): Sur les méthyl-4-ionones.
9. Dr. *A. Georg* (Genève): Sur les tétracétylglucoses α et β et sur une nouvelle source d'erreur dans la détermination des points de fusion en tube capillaire.
10. Prof. *E. Briner* (Genève): Sur le rôle de l'ozone comme catalyseur d'oxydation (Recherches en collaboration avec MM. *H. Paillard*, *A. Démolis* et *S. Nicolet*).

MM. *Dede*, *Treadwell*, *Duboux* et *Emde*, absents, ne présentèrent pas leurs communications annoncées au programme.

Le Secrétaire: *Alf. Georg*, jun.

Liste bibliographique
des travaux de chimie faits en Suisse
1931.

Mai.

109. *Briner (E.) et Susz (B.)*. Recherches sur l'action chimique des décharges électriques. Sur le maximum de concentration, aux températures élevées, des composés endothermiques. Application à l'ozone et à l'oxyde d'azote. Genève. Lab. de ch. techn. et théor. de l'Univ. — *Helv.* **14**, 594, et *J. chim. phys.* **28**, 206.
110. *Demont (Paul)*. Application de la méthode de dosage iodométrique du cuivre de de Haën-Low à celle de dosage gravimétrique des sucres d'Allihn-Soxhlet. Liebefeld-Berne. Etablissement féd. d'industrie laitière. — *Mitt.* **22**, 48.
111. *Emde (Hermann) und Hornemann (Thor)*. Cyan, Rhodan und Methylamin. Basel. Pharmazeut. Anstalt der Univ. — *Arch. Pharm.* **269**, 336.
112. *Ephraim (Fritz)*. Über die Kupfer-spezifische Gruppe $\text{HO} \cdot \text{C} - \text{C} - \text{C} : \text{N} \cdot \text{OH}$. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — *B.* **64**, 1210.
113. *Ephraim (Fritz)*. Zur Kenntnis des Kupfer-Reagenzes Salicylaldoxim. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — *B.* **64**, 1215.
114. *Feilkecht (Walter)*. Über topochemische Umsetzungen fester Stoffe in Flüssigkeiten. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — *Fortschritte Chem., Physik und physikal. Ch.* **21**, Nr. 2, 1.
115. *Fichter (Fr.) und Cueni (Franz)*. Über elektrochemische Bromierung von Indigo. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — *Helv.* **14**, 651.
116. *Friedmann (E.)*. Acetessigsäure und Hefe. Basel. Physiol.-chem. Anstalt der Univ. — *Naturwiss.* **19**, 400.
117. *Geret (Hans)*. Untersuchungen über Grenzflächenbeziehungen zwischen der festen und der flüssigen Phase von Suspensionen, unter besonderer Berücksichtigung anstrichtechnischer Probleme. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Schläpfer).
118. *Goldberg (Moses Wolf)*. Versuche zur Synthese Ephedrin-ähnlicher Körper. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Dr. Ebel).
119. *Haller (R.)*. Oxycellulosebildung und histologischer Aufbau der Baumwollfaser. Riehen bei Basel. — *Helv.* **14**, 578.
120. *Hefti (Emile)*. Oxydation catalytique de l'ammoniaque et réduction des oxydes d'azote au moyen du palladium. Thèse. Genève (Prof. Duparc et Wenger).
121. *Jahn (R.)*. Beitrag zum Nachweis von Obstwein in Traubenwein nach J. Werder. Vereinfachte Darstellung von Hexa-acetylsorbit aus Benzal-sorbit. Bern. Kantonales Lab. — *Mitt.* **22**, 92.
122. *Jeanprêtre (J.)*. Une amélioration du procédé Landmann pour la détermination de l'acidité volatile du vin. Neuchâtel. — *Mitt.* **22**, 94.
123. *Kurrer (P.), Helfenstein (A.), Wehrli (H.), Pieper (B.) und Morf (R.)*. Pflanzenfarbstoffe. Beiträge zur Kenntnis des Carotins, der Xanthophylle, des Fucoxanthins und Capsanthins. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — *Helv.* **14**, 614.
124. *Müller (Emil)*. Studien über den Bläh- und Backvorgang bei der thermischen Behandlung von Steinkohlen. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Schläpfer).

125. *Ruggli (Paul)*. Über o,o'-Di-cyan-stilben. Basel. Anstalt für org. Ch. — Helv. **14**, 541.
126. *Ruzicka (L.)* und *Gibson (D. T.)*. Höhere Terpenverbindungen. Zur Kenntniss des Clovens. Zürich. Lab. für allg. und anal. Ch. der T. H. — Helv. **14**, 570.
127. *Ruzicka (L.)*, *Goldberg (M. W.)*, *Huyser (H. W.)* und *Seidel (C. F.)*. Höhere Terpenverbindungen. Über die Konstitution der durch Oxydation der Abietinsäure gewonnenen Tricarbonsäuren $C_{11}H_{16}O_6$ und $C_{12}H_{18}O_6$. Ein Beitrag zur Kenntniss des Kohlenstoffgerüsts der Abietinsäure. Zürich. Lab. für allg. und anal. Ch. der T. H. — Helv. **14**, 545.
128. *Ruzicka (L.)* und *Janot (M. M.)*. Höhere Terpenverbindungen. Zur Kenntniss des Sclareols. Zürich. Lab. für allg. und anal. Ch. der T. H. — Helv. **14**, 645.
129. *Schenk (Max)*. Über die Einwirkung von Formaldehyd auf Cellulose. Basel. Physikal.-chem. Anstalt der Univ. — Helv. **14**, 520.
130. *Steiger (Oscur)*. Über das dielektrische Verhalten der Methylamine. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Scherrer).
131. *Treadwell (W. D.)* und *Lien (O. T.)*. Über ein basisches Aluminiumchlorid. Zürich. Lab. für anorg. und anal. Ch. der T. H. — Helv. **14**, 473.
132. *Treadwell (W. D.)* und *Weisz (A.)*. Über eine neue Ausführung der Osmometrie nach der Dampfdruckmethode. Zürich. Lab. für allg. und anal. Ch. der T. H. — Helv. **14**, 609.
133. *Zäch (Clemens)*. Zur Bestimmung der ätherischen Öle in Gewürzen. Die Bestimmung der ätherischen Öle durch Chromsäureoxydation. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **22**, 72.
134. *Zetzche (Fritz)* und *Bähler (Moritz)*. Untersuchungen über den Kork. Phellonsäure und Eikosan-dicarbonsäure. Bern. Inst. für org. Ch. — Helv. **14**, 642.
135. *Zetzche (Fritz)* und *Kälin (Oskar)*. Untersuchungen über die Membran der Sporen und Pollen. Zur Autoxydation der Sporopollenine. Bern. Inst. für org. Ch. — Helv. **14**, 517.
136. *Zetzche (Fritz)* und *Sonderegger (Guido)*. Untersuchungen über den Kork. Bern. Inst. für org. Ch. — Helv. **14**, 632.
137. *Zirkler (Johannes)*. Zur Theorie der Assoziation starker Elektrolyte. Zürich. Physikal.-chem. Lab. der T. H. — Z. El. Ch. **37**, 252.

Juin.

138. *Balavoine (P.)*. Sur le caramel et quelques matières colorantes brunes pour denrées alimentaires. Genève. Lab. cantonal. — Mitt. **22**, 126.
139. *Balavoine (P.)*. Formule pour l'évaluation du degré alcoolique des spiritueux. Genève. Lab. cantonal. — Mitt. **22**, 145.
140. *Demont (Paul)*. A propos du dosage des sucres. Liebefeld-Berne. — Mitt. **22**, 184.
141. *Eder (R.)* und *Büchi (J.)*. Über die Herstellung und Beschaffenheit von Calcium lacticum. Zürich. Pharmazeut. Inst. der T. H. — Pharm. Acta Helv. **6**, 118.
142. *Emde (Hermann)* und *Hornemann (Thor)*. Blausäure aus Methylamin als Vorlesungsversuch. Basel. — Z. angew. Ch. **44**, 278.
143. *Fellenberg (Th. von)*. Milchsäurebestimmung im Wein. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **22**, 141.
144. *Fierz-David (H. E.)* und *Bernasconi (Ed.)*. Zur Konstitution des Pyrogenindigo (Ciba) und des Hydronblau R (I. G.). Zürich. T. H. — Naturwiss. **19**, 425.
145. *Jung (A.)*. Vitaminuntersuchungen. Basel. Physiol.-chem. Anstalt der Univ. — Mitt. **22**, 152.
146. *Krupski (Anton)* und *Almady (Felix)*. Spektrographischer Nachweis der Harnsäure im Blutserum und im Liquor cerebrospinalis. Zürich. Inst. für interne Veterinärmedizin und Inst. für physikal. Ch. der Univ. — Naturwiss. **19**, 461.

147. *Markees (M.)*. Über Chloramin und seine Verwendung in der analytischen Chemie. Lab. des Eidg. Armeecapothekers. — Pharm. Acta Helv. **6**, 106.
148. *Mohler (Herm.)* und *Widmer (Rose)*. Zur kolorimetrischen Zinkbestimmung mit Resorcin. Zürich. Lab. des Kantonschemikers. — Mitt. **22**, 130.
149. *Rosenthaler (L.)*. Untersuchungen über Bestandteile von Abführdrogen. Bern. — Pharm. Acta Helv. **6**, 115.
150. *Rosenthaler (L.)*. Zur Kenntnis des Emulsins. Bern. Lab. der Eidg. Alkoholverwaltung und Med.-chem. Inst. der Univ. — Bioch. Z. **235**, 227.
151. *Rosenthaler (L.)*. Perjodate als charakteristische Krystallformen. Bern. Pharmazeut. Inst. der Univ. — Mikrochem. **10**, 204.
152. *Schweizer (Ch.)*. Die Bestimmung des Säuregrades in Brot, Mehl und Teigwaren. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **22**, 117.
153. *Steiger (O.)*. Über das dielektrische Verhalten der Methylamine. Zürich. Phys. Inst. der T. H. — Physikal. Z. **32**, 425.
154. *Stockalper (Andreas von)*. Über Kondensationsprodukte von Dimethylolharnstoff mit Naphtolen und Naphtolderivaten und ihre Umwandlung in Dinaphtyl-äthanderivate. Diss. Freiburg (Prof. v. Diesbach).
155. *Wanger (Oscar)*. Über Kondensationen von Dimethylolharnstoff mit Benzolderivaten. Diss. Freiburg (Prof. v. Diesbach).
156. *Warnat (K.)*. Über Yohimbin und Quebrachin (Bemerkung zu der Abhandlung von G. Hahn und W. Schuch: Über die Identität von α -Yohimbin mit Iso-yohimbin) Basel. Lab. der Firma F. Hoffmann-La Roche & Co., A.G. — B. **64**, 1408.
157. *Winterstein (Alfred)*. Untersuchungen in der Saponinreihe. Über das Saponin der Rosskastanien. Zürich. T. H. — Z. physiol. Ch. **199**, 25.
158. *Winterstein (Alfred)* und *Hämmerle (Walter)*. Über ein Sapogenin aus Viscum album. Zürich. T. H. — Z. physiol. Ch. **199**, 56.
159. *Winterstein (Alfred)* und *Meyer (Jean)*. Über das Saponin der Seifennüsse. Zürich. T. H. — Z. physiol. Ch. **199**, 37.
160. *Winterstein (Alfred)* und *Stein (Gertrud)*. Über das Guajacsaponin und ein Saponin aus Calendula officinalis. Zürich. T. H. — Z. physiol. Ch. **199**, 64.
161. *Winterstein (Alfred)* und *Stein (Gertrud)*. Katalytische Hydrierung der Doppelbindung im Hederagenin. Zürich. T. H. — Z. physiol. Ch. **199**, 75.
162. *Winterstein (Alfred)* und *Wiegand (Willy)*. Methode zum Nachweis einer Doppelbindung in Sapogeninen. Zürich. T. H. — Z. physiol. Ch. **199**, 46.
163. *Züch (Clemens)*. Beitrag zur Beurteilung von Zimt. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **22**, 147.

Juillet.

164. *Briner (E.)*, *Demolis (A.)* et *Paillard (H.)*. Recherches sur l'ozonation des aldéhydes. Action de l'ozone sur la participation de l'oxygène à l'oxydation. Genève. Lab. de ch. techn. et théor. de l'Univ. — Helv. **14**, 794.
165. *Briner (E.)*, *Nicolet (S.)* et *Paillard (H.)*. Sur l'ozonation de l'acide et de l'anhydride sulfureux. Action de l'ozone sur la participation de l'oxygène à l'oxydation. Genève. Lab. de ch. techn. et théor. de l'Univ. — Helv. **14**, 804.
166. *D'Or (Louis)*. Dissociation thermique de la pyrite. Zurich. Lab. de ch. phys. de l'Univ. — J. chim. phys. **28**, 377.
167. *Emde (Hermann)*. Cocain und Allyl-Cocain in Rauschgiften. Basel. Pharmazeut. Inst. der Univ. — Pharm. Acta Helv. **6**, 133, und Ch. Z. **55**, 537.

168. Euler (H. v.), Demole (V.), Weinhausen (A.) und Karrer (P.). Weitere Beobachtungen über die Beziehungen des Wachstumsfaktors zum Carotin. Basel. Pharmakol. Lab. der F. Hoffmann-La Roche & Cie. A.G. und Stockholm und Zürich. Chem. Inst. der Universitäten. — Helv. **14**, 831.
169. Euler (H. v.), Karrer (P.), Hellström (H.) und Rydberg (M.). Die Zuwachswirkung der isomeren Carotine und ihrer ersten Hydrierungsprodukte. Stockholm und Zürich. Chem. Institute der Univ. — Helv. **14**, 839.
170. Feldmann (J.). Neue Derivate des Diphenyls. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Fierz) und Helv. **14**, 751.
171. Fichter (Fr.) und Arnal (Vicenta). Oxydationen mit Fluor. Einwirkung von Fluor auf Cer(III)sulfat und auf Jodate. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — Helv. **14**, 862.
172. Fichter (Fr.) und Schneider (Albert). Über die Kolbe'sche Synthese bei der β -Isoamyl-oxy-propionsäure. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — Helv. **14**, 862.
173. Friedmann (E.). Über Benzal-brenztraubensäure und α -Fural-brenztraubensäure. Basel. Physiol.-chem. Anstalt der Univ. — Helv. **14**, 783.
174. Frisch (Franz). Über das Naphtalingrün. Zürich. Techn.-chem. Lab. der T. H. — Helv. **14**, 669.
175. Karrer (P.) und Krauss (E. v.). Zur Kenntnis der Formose. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Helv. **14**, 820.
176. Karrer (P.) und Morf (R.). Zur Konstitution der zweiten Carotinform (α -Carotin) Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Helv. **14**, 833.
177. Karrer (P.) und Morf (R.). Dihydro-lycopin. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Helv. **14**, 845.
178. Karrer (P.) und Pieper (B.). Notiz über die Zusammensetzung des Physaliens. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Helv. **14**, 838.
179. Molinari (Silvio). Über die Aminolyse des Alanins. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Baur) und Helv. **14**, 671.
180. Nilsson (Ragnar) und Karrer (P.). Zur Konstitution der Xanthophylle. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Helv. **14**, 843.
181. Ruggli (Paul) und Michels (Mario). Über die Bromierung der 1-Diazo-2-oxy-naphtalin-4-sulfosäure. Basel. Anstalt für organ. Ch. — Helv. **14**, 779.
182. Rupe (H.) und Hirschmann (H.). Über die Einwirkung von Ameisensäure auf Phenäthyl-methyl-äthynyl-carbinol (das Acetylen-carbinol aus Phenäthyl-methylketon). Basel. Anstalt für organ. Ch. — Helv. **14**, 687.
183. Rupe (H.) und Kuenzy (Fr.). 4-Methyl-1-äthynyl-cyclohexanol und seine Umwandlung zum 4-Methyl-cyclohexen-methylketon. Basel. Anstalt für organ. Ch. und Vernier, Givaudan & Cie. — Helv. **14**, 701.
184. Rupe (H.) und Kuenzy (Fr.). Die Umlagerung der Acetylen-carbinole aus Fenchon und Tetrahydro-carvon zu Aldehyden. Basel. Anstalt für organ. Ch. — Helv. **14**, 708.
185. Ruzicka (L.), Hosking (J. R.) und Wick (A.). Polyterpenoide. Zur Kenntnis der Elemisäure. Zürich. Org.-chem. Lab. der T. H. — Helv. **14**, 811.
186. Wenger (P.) et Cimerman (Ch.). Contribution à l'étude des dosages et des séparations des cations du groupe de l'hydrogène sulfuré. Genève. Lab. de ch. anal. de l'Univ. — Helv. **14**, 718.
187. Zetzsche (Fritz) und Bähler (Moritz). Untersuchungen über den Kork. Phloion-säure. Bern. Inst. für organ. Ch. — Helv. **14**, 846.
188. Zetzsche (Fritz) und Bähler (Moritz). Phloionolsäure. Bern. Inst. für organ. Ch. — Helv. **14**, 849.
189. Zetzsche (Fritz) und Bähler (Moritz). Phellogensäure. Beitrag zum Verhalten der α -Oxysäuren in der Kalischmelze. Bern. Inst. für organ. Ch. — Helv. **14**, 852.

Août.

190. *Balser (Georg)*. Beiträge zur Kenntnis der Indolfarbstoffe. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Kuhn).
191. *Beyer (Oskar)*. Über die Beyersche Formel zur titrimetrischen Bestimmung von Saccharin. — Ch. Z. **55**, 509.
192. *Haecker (Roland)*. Untersuchungen über die Stereomerie $\alpha\beta$ -ungesättigter Ketone aus der Kondensation von Citronellal mit Aceton. Diss. Basel (Prof. Rupe).
193. *Haenni (Paul)*. Le bore dans l'aluminium et dans les alliages d'aluminium. Thèse. Lausanne (Prof. Dutoit).
194. *Kämpf (Paul)*. Die Anwendung der Kupferazetat-Reaktion zum Nachweis der Verfälschungen der Harze mit Kolophonium. Bern. Pharmazeut. Inst. der Univ. — Pharm. Acta Helv. **6**, 170.
195. *Nadeau (J. Sarto)*. Dosage des acides monoaminés produits par l'hydrolyse de la gélatine. Thèse. Genève (Prof. Cherbuliez).
196. *Pfrunder (Victor R.)*. Über den Einfluss der Sensibilisierung photographischer Schichten auf ihre spektrale Empfindlichkeit und Gradation. Diss. Basel (Prof. Bürki).
197. *Rosenthaler (L.)*. Notiz über die Verbreitung der Saponine. Bern. — Pharm. Zentralhalle **72**, 417.
198. *Scheidegger (Jakob)*. Studien über den Acetylierungsverlauf von nativer und mercerisierter Baumwolle. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Fierz).
199. *Trier (Georg)*. Die Alkaloide, 2. Aufl. (Berlin) Zürich.
200. *Woker (Gertrud)*. Die Katalyse (Stuttgart) Bern.

A. P.

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher:

(Die Redaktion verpflichtet sich nicht zur Besprechung der eingesandten Werke).

Livres reçus par la Rédaction:

(La rédaction ne s'engage pas à publier des analyses des ouvrages qui lui sont soumis).

Kolloidchemie des Glases, von Dr. *Raph. Ed. Liesegang*, Dresden und Leipzig, Verlag Theodor Steinkopff, 1931. Geh. RM. 4.—.

Möglichkeit und Deutung der absoluten Konstanz der Lichtgeschwindigkeit, von Dipl.-Ing. *O. Brühlmann*, Leipzig 1931, Verlag Otto Hillmann. Geb. RM. 1.—.

Die Einstein'sche Relativitäts-Theorie und das Problem der Kausalität, von Dr. *H. Koller*, Leipzig 1931, Verlag Otto Hillmann. Geb. RM. 1.—.

Livre d'or du Centenaire de Marcellin Berthelot, 1827—1927, édité par le Comité Marcellin Berthelot et la Commission d'organisation du Centenaire. 710 pages. Paris 1929.

Chemistry and Industry, Special Jubilee Number, July 1931, published by the Society of chemical Industry, Central House, 46, Finsbury Square, London E. C. 2. 272 pages, 10 Shillings.

Technisch-chemische Analyse, von *Ludwig Medicus*, III. Aufl., bearb. v. *H. Töpelmann*, Dresden und Leipzig 1931, Verl. Theodor Steinkopff. VIII und 172 SS., Karton. RM. 6.—.

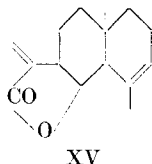
Chemische Übungen für Mediziner, von *R. Klement*. Verl. S. Hirzel, Leipzig 1931. VIII und 131 SS.

Prof. *Gennaro Calcagni*, Lezioni di Chimica agraria e preparazione dei concimi, 226 pag. In vendita presso l'Autore, R. Istituto Tecnico, Genova, 1931. Lire 24.—.

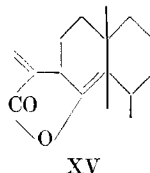
Erratum.

Helv. 14, 1096, Abhandlung *L. Ruzicka* und *P. Pieth*, nach Zeile 12 v. o.

lies



statt



E. BRINER, Labor. de Chimie techn. et de Chimie théorique de l'Université, Genève.

M. DUBOUX, Laboratoires de Chimie phys. et d'Electrochimie de l'Université, Lausanne.

FR. FICHTER, Président
Chemische Anstalt der Universität, Basel.

P. KARRER, Chem. Institut der Universität, Zürich.

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

H. RUPE, Chemische Anstalt der Universität, Basel.

L. RUZICKA, Labor. für allg. und analyt. Chemie, Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

W. D. TREADWELL, Lab. f. allg. u. anal. Chemie, Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

Sekretär: P. RUGGLI, Basel. — Secrétaire: G. BONHOTE, Bâle.

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

Der Jahresbeitrag für ordentliche Mitglieder beträgt Fr. 20.—; die im Ausland wohnenden Mitglieder haben ausserdem die Portokosten für die Zusendung der Zeitschrift im Betrage von Fr. 4.— zu tragen. Mitglieder können alte Jahrgänge, soweit Vorrat, zum Preise von Fr. 20.— (Inland) bzw. Fr. 24.— (Ausland) und Einzelhefte à Fr. 4.— excl. Porto nachbeziehen. Alle Zahlungen und Bestellungen sind an den Schatzmeister der Gesellschaft, Herrn Dr. G. Engi, Vice-Präsident und Delegierter des Verwaltungsrates der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, zu richten. (Postcheck-Konto V 3973).

Für Nichtmitglieder beträgt der laufende Abonnementspreis jährlich Fr. 30.— + Porto (Inland Fr. 1.10, Ausland Fr. 4.—). Nachlieferungen: ganze Jahrgänge Fr. 35.— + Porto, Einzelhefte Fr. 10.— + Porto. 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 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 au sommaire). Les auteurs recevront gratuitement 25 tirages à part.

La cotisation annuelle des membres ordinaires est fixée à frs. 20.—; les membres résidant à l'étranger ont en outre à supporter les frais de port pour l'envoi de la revue, se montant à frs. 4.—. Les membres peuvent se procurer les années précédentes du journal jusqu'à épuisement du stock à raison de frs. 20.— (Suisse) et frs. 24.— (Étranger), le prix de chaque fascicule séparé est de frs. 4.—, port non inclus. Tous les versements et commandes doivent être adressés au trésorier de la Société, Monsieur le Dr. G. Engi, Vice-président et Administrateur-délégué de la Société pour l'Industrie Chimique à Bâle, Bâle (compte de chèques postaux V 3973).

Les abonnés qui ne sont pas membres de la Société paient annuellement: 30 frs., port en plus (Fr. 1.10 Suisse et frs. 4.— Étranger). Les volumes publiés les années précédentes sont livrés au prix de frs. 35.— par année (port en plus) et de 10 frs. (port en plus) 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 sommario). Gli autori riceveranno gratis 25 estratti.

Il contributo annuo per i soci ordinari è di Fr. 20.—. I soci residenti all'estero debbono inoltre pagare le spese di porto della spedizione dell'opuscolo in Fr. 4.— all'anno. I membri possono ritirare le edizioni delle annate precedenti, finché esistono, a Fr. 20.— nel paese e Fr. 24.— 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, Vice-Presidente e Delegato del Consiglio d'Amministrazione della Société pour l'Industrie Chimique à Bâle, Basilea (conto degli cheques postali V 3973).

Pei non-soci l'abbonamento per l'annata corrente costa Fr. 30.—, più porto (Fr. 1.10 nel paese e Fr. 4.— all'estero), le consegne di intere annate precedenti Fr. 35.— più porto e Fr. 10.— più porto ogni singolo fascicolo. Ordinanze sono da dirigersi alla libreria editoriale GEORG & Co. Basilea (Svizzera).

E. BRINER, Labor. de Chimie techn. et de Chimie théorique de l'Université, Genève.

M. DUBOUX, Laboratoires de Chimie phys. et d'Electrochimie de l'Université, Lausanne.

FR. FICHTER, Président
Chemische Anstalt der Universität, Basel.

P. KARRER, Chem. Institut der Universität, Zürich.

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

H. RUPE, Chemische Anstalt der Universität, Basel.

L. RUZICKA, Labor. für allg. und analyt. Chemie, Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

W. D. TREADWELL, Lab. f. allg. u. anal. Chemie, Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

Sekretär: P. RUGGLI, Basel. — Secrétaire: G. BONHOTE, Bâle.

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

Der Jahresbeitrag für ordentliche Mitglieder beträgt Fr. 20.—; die im Ausland wohnenden Mitglieder haben ausserdem die Portokosten für die Zusendung der Zeitschrift im Betrage von Fr. 4.— zu tragen. Mitglieder können alte Jahrgänge, soweit Vorrat, zum Preise von Fr. 20.— (Inland) bzw. Fr. 24.— (Ausland) und Einzelhefte à Fr. 4.— excl. Porto nachbeziehen. Alle Zahlungen und Bestellungen sind an den Schatzmeister der Gesellschaft, Herrn Dr. G. Engi, Vice-Präsident und Delegierter des Verwaltungsrates der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, zu richten. (Postcheck-Konto V 3973).

Für Nichtmitglieder beträgt der laufende Abonnementspreis jährlich Fr. 30.— + Porto (Inland Fr. 1.10, Ausland Fr. 4.—). Nachlieferungen: ganze Jahrgänge Fr. 35.— + Porto, Einzelhefte Fr. 10.— + Porto. 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 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 au sommaire). Les auteurs recevront gratuitement 25 tirages à part.

La cotisation annuelle des membres ordinaires est fixée à frs. 20.—; les membres résidant à l'étranger ont en outre à supporter les frais de port pour l'envoi de la revue, se montant à frs. 4.—. Les membres peuvent se procurer les années précédentes du journal jusqu'à épuisement du stock à raison de frs. 20.— (Suisse) et frs. 24.— (Étranger), le prix de chaque fascicule séparé est de frs. 4.—, port non inclus. Tous les versements et commandes doivent être adressés au trésorier de la Société, Monsieur le Dr. G. Engi, Vice-président et Administrateur-délégué de la Société pour l'Industrie Chimique à Bâle, Bâle (compte de chèques postaux V 3973).

Les abonnés qui ne sont pas membres de la Société paient annuellement: 30 frs., port en plus (Fr. 1.10 Suisse et frs. 4.— Étranger). Les volumes publiés les années précédentes sont livrés au prix de frs. 35.— par année (port en plus) et de 10 frs. (port en plus) 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 sommario). Gli autori riceveranno gratis 25 estratti.

Il contributo annuo per i soci ordinari è di Fr. 20.—. I soci residenti all'estero debbono inoltre pagare le spese di porto della spedizione dell'opuscolo in Fr. 4.— all'anno. I membri possono ritirare le edizioni delle annate precedenti, finché esistono, a Fr. 20.— nel paese e Fr. 24.— 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, Vice-Presidente e Delegato del Consiglio d'Amministrazione della Société pour l'Industrie Chimique à Bâle, Basilea (conto degli cheques postali V 3973).

Pei non-soci l'abbonamento per l'annata corrente costa Fr. 30.—, più porto (Fr. 1.10 nel paese e Fr. 4.— all'estero), le consegne di intere annate precedenti Fr. 35.— più porto e Fr. 10.— più porto ogni singolo fascicolo. Ordinanze sono da dirigersi alla libreria editoriale GEORG & Co. Basilea (Svizzera).